



TITLE:

# 鉄族セレン酸塩結晶の自然光学活性(Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

加藤, 聡子

---

CITATION:

加藤, 聡子. 鉄族セレン酸塩結晶の自然光学活性. 京都大学, 1972, 理学博士

ISSUE DATE:

1972-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k1171>

RIGHT:



學位申請論文

加藤聰子



## 論文内容の要旨

報告番号	甲子 号	氏名	加藤 聡子
論文調査担当者	主査 辻川 郁二 山本 常信・榊賀 亜幌		
<p>(論文題目)</p> <p style="text-align: center;">鉄族セレン酸塩結晶の自然光学活性</p>			
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>媒質中に直線偏光を入れた際にその偏光主軸が回転したり楕円偏光に交ったりする性質,すなわち自然光学活性の中,溶液のもつ分子旋光能については Condon のすぐれた論文で代表されるようにかなり徹底的に説明されており,又その鉄族錯体への適用例としては <math>D_3</math> 型キレート錯体の旋光分散が挙げられ,非対称結晶場による立方対称 <math>d</math> 軌道の二次の歪みによって生ずると結論されている。一方,結晶の自然光学活性に関しては,空間分散を考慮した誘電率テンソル <math>\epsilon</math> が電磁波の角振動数 <math>\omega</math> の他に波数ベクトル <math>\vec{k}</math> にも依存し,その <math>\vec{k}</math> 1 次の項が自然光学活性の因であるとする Landau らの理論や古典的な coupled oscillators' model を使う Chandrasekhar らの理論があり,現象そのものは古くから知られているものでありながら,その説明は現象論によってなされ,具体的な電子遷移と関連づけた議論は皆無の現状にある。</p>			

申請者は溶液状態では光学活性を示さず結晶状態でだけ光学活性を示す物質,したがって結晶中の原子配列によって生ずると考えられる光学活性に興味をもち,らせん軸をもつ一連の鉄族セレン酸塩結晶,  $ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $NiSeO_4 \cdot 6H_2O$  および  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  をドーピングした  $ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$  をえらび, d-d 遷移による吸収帯の近くの旋光分散 (ORD, 円偏光二色性 (CD) を測定し, それに理論的考察を行なっている。

これらの結晶は空間群  $D_4^4(P4_12_12)$  又は  $D_4^8(P4_32_12)$  に属し, 結晶中の金属イオンは4回らせん軸に沿ってらせん配列しており, 又金属イオンは6つの水分子によってほぼ8面体的に囲まれ最近接の  $SeO_4^{2-}$  まで考慮すると site symmetry  $C_2$  の結晶場を受けていると考えられる。この結晶構造から光学活性の原因としてはらせん配列した金属イオン間の相互作用と金属イオンに働く局所非対称場との2つの可能性が考えられる。 $NiSeO_4 \cdot 6H_2O$  の ORD 曲線が各 CD 帯の中心に関して反対称的であること, 又  $NiSeO_4 \cdot 6H_2O - ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$  混晶の CD 曲線の形が濃度が変わっても変化せず, その大きさが  $Ni^{2+}$  の濃度に比例することが実験結果としてえられ, 光学活性は金属イオンに働く局所非対称場によるものであることが明らかにされている。

申請者はこれらの光学活性を更に詳しく解析

するために一分子型の光学活性とらせん配列した分子間の相互作用による光学活性とを同時に説明しうる量子論的定式化を試み、光学活性は誘電率テンソル  $\epsilon(\omega, \vec{q})$  の  $\vec{q}$  1 次項から生じるとする Landau らの現象論を採用し、Kubo の線型応答理論を使って光学活性の微視的表現をえている。次にえられた微視的表現を基礎にして、取り扱ったセレン酸塩結晶の d-d 遷移による光学活性を配位子場理論で解析している。局所非対称場  $T[C_2]$  を立方対称場に対する攝動と考え、2 次攝動まで考慮して一軸性旋光強度を計算し実測旋光強度と比較した結果種々の金属イオンのスピン許容 d-d 遷移の実測旋光強度は攝動計算で求めた一軸性旋光強度によって説明することができ、金属イオンが軸対称に配列していることが遷移全体の 1 次旋光強度を零にならないようにしていることを明らかにしている。

更に遷移機構について次の知見がえられている。1) 磁気双極子 (MD) 許容遷移に対する旋光強度は、非対称攝動場  $T[C_2]$  に関して 1 次の電気双極子 (ED) 遷移能率、零次の MD 遷移能率による 1 次の旋光強度にもとづくものであること、又 2) MD 禁制、電気 4 極子 (EQ) 許容遷移に対する旋光強度は  $T[C_2]$  に関して 1 次の ED 遷移能率、1 次の MD 遷移能率による 2

光源強度によって説明できることが明らかに  
されている。

新 制
理
151 函

# 学 位 論 文

鉄族セレン酸塩結晶の自然光学活性

加 藤 聡 子

## 目 次

§ 1	序	1
§ 2	自然光学活性の現象論	12
§ 3	自然光学活性の微視的理論	17
§ 4	鉄族セレン酸塩結晶の自然光学活性と その分る旋光能理論による解析	34
4.1	結晶構造	36
4.2	実験方法	37
	A 試料	37
	B 装置	38
4.3	実験結果	38
	A $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	38
	B $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	41
	C $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混晶	42
	D $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	43
	E $\text{Co}^{2+} : \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	43
	F $\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+} : \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\alpha''$	44
	.. $\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+} : \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	

## 4.4 解析 45

A 非対称場  $[C_2]$  に於る一軸性

旋光強度 46

B  $Cu^{2+}: ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$  51C  $NiSeO_4 \cdot 6H_2O$  55D  $Co^{2+}: ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$  61E  $Cu^{2+}, Co^{2+}: ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$  及  $Ca^{2+}$  $Ni^{2+}, Co^{2+}: ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$  64

## 4.5 まとめ 65

§ 5 励起子分散による旋光能理論の適用例

:  $CsCuCl_3$  結晶の旋光能に対する理論的

予想 68

§ 6 あわりに 78

謝辞 80

参考文献 82

表 I ~ XII 86

図 1 ~ 21 98



## § 1. 序

物質の持つ光学的性質には吸収、反射、発光、屈折等いろいろあり、それぞれその物質の巨視的あるいは微視的立場からの研究が行われているが、光学活性というのは物質が光の偏光特性に与える影響に関する性質である。直線偏光が物質中を通過した時に、その偏光面を回転させる性質を旋光能 (optical rotatory power) といい、直線偏光を楕円偏光にかえる性質を円偏光 = 色性 (circular dichroism) あるいは ellipticity というが、これ等の現象は Fresnel により左廻り円偏光と右廻り円偏光とに対する屈折率と吸収係数の差として説明されている。<sup>1)</sup> そして旋光能と円偏光 = 色性を一括して自然光学活性 (natural optical activity) という。この現象は 1811 年に Arago により水晶の結晶に於て発見され、1815 年には Biot と Seebeck によりテレピン油やレモン油等の液体、蔗糖の溶液にも旋光能がある事が発見されている。<sup>2)</sup>

旋光能の量子力学的な定式化を行、そのは

Rosenfeld<sup>3)</sup> であつて、その概様は Condon による Review<sup>4)</sup> の中で解説されている。Condon の論文は旋光能、主として等方的な溶液の旋光能の解明の際には常に引用される有名な論文である。それによつて旋光能は、電磁波 ( $E, H$ ) によつて誘起される単位体積当りの電気及び磁気双極子能率が

$$\begin{aligned} P &= N \left( \alpha E - \frac{\beta}{c} \dot{H} \right) \\ M &= N \left( k H + \frac{\beta}{c} \dot{E} \right) \end{aligned} \quad (1-1)$$

によつて与えられる時、その物質の単位長さ当りの旋光角  $\phi$  は

$$\phi = \frac{4\pi\omega^2}{c^2} N\beta \quad (1-2)$$

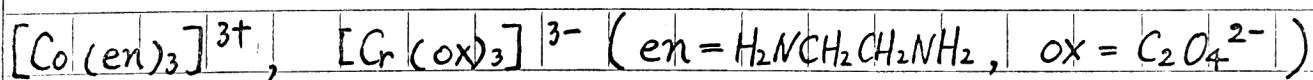
となる。但し  $\omega$  は光の角振動数、 $c$  は光速度、 $N$  は単位体積当りの分子数である。 $\beta$  は分子の大きさが電磁波の波長に比して零とみなしえず、かつ分子に適當な非対称性がある時に現れる項である。電磁波と分子との相互作用を分子に加えられる振動とみなして  $\beta$  を量子

論的に求める事によつて、等方的物質の旋光能に対する以下の公式が得られる。

$$\phi(\omega) = \frac{8\pi N}{3ch} \sum_{ef} \frac{\omega^2}{\omega_{fe}^2 - \omega^2} \text{Im} \{ \langle e | P | f \rangle \langle f | M | e \rangle \} \quad (1-3)$$

== に登場する  $\text{Im} \{ \langle e | P | f \rangle \cdot \langle f | M | e \rangle \}$  が遷移  $e \rightarrow f$  の旋光強度と呼ばれる量であつて、 $P$  及び  $M$  はそれぞれ分子の電気及び磁気双極子能率演算子である。

Condon 以後の旋光能の研究は主として、同じ様な量子論的計算と Condon 等の分子旋光能理論の實際の系への適用に関するものであつた。金属錯体の旋光分散(ORD)について最初に量子力学的な解釈を試みたのは Moffitt<sup>5)</sup>であつて、彼は  $D_3$  対称のキレート錯体である



等の旋光強度を、キレート環による低対称場に対する一次摂動まで考慮して求めてゐる。

しかしながら後になつて彼の計算の誤りが指摘され<sup>6)</sup> Shinada は Moffitt の取扱ひを更に進め

て立方対称の軌道に低対称場  $D_3$  から受ける二次の歪み及び低対称場による吸収帯の分裂と同時に考慮する事により、第一吸収帯の旋光分散と円偏光二色性(CD)を説明している。<sup>7)</sup>

この様に分子あるいは金属錯イオンの溶液が示す光学活性についてはかなり研究され、又成功を収めてきたのに対して、結晶が示す光学活性の原因や機構については殆ど分かっていない。結晶の光学活性を説明する現象論として種々のものが提案されているが、それ等は大きく次の二つに分けられる。

第一のものは、外から加えられた電磁波に対する個々の分子のレスポンスを電気的な分極  $P$  と磁気的な分極  $M$  には、より区別する必要があるという思想から出発している。この定式化は

$$D = E + P$$

$$B = H + M$$

(1-4)

なる式がはっきりした意味を持っていて、現

象論的な量  $\mathcal{P}$  及び  $\text{curl } M$  が微視的な分子の多重極能率によって表わしうる場合には有効である。

(= の現象論を採っているのは Rosenfeld, Condon, Eyring<sup>8)</sup> 等) しかしながら、電磁波によつて

誘起された電流密度  $J$  (あらゆる多重極能率からの寄与を含んでいる) を電氣的な分極による部分

分  $\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t}$  と磁氣的な分極による部分  $\text{curl } M$  に一

意的に分ける事は困難であり、又 (1-4) 式は

磁気双極子能率と電磁波の伝播ベクトル  $\mathbf{e}$  に

関して同じ次数で現れる電気四重極子能率の

寄与を含んでいないという点で片手落ちであ

る事等を考慮すると、次に述べる Landau と

Lifshitz<sup>9)</sup> が提出した現象論<sup>9)</sup> の方が秀れていると

思われる。

即ち第二の定式化に於ては

$$\frac{\partial D}{\partial t} = \frac{\partial E}{\partial t} + 4\pi J \quad (1-5)$$

$$D = \epsilon(\omega, \mathbf{e}) E$$

によって定義される電束密度  $D$  及び誘電率  $\epsilon$

= ソル  $\epsilon(\omega, \mathbf{e})$  の中に電磁波  $E$  及び  $B$  によつ

て誘起された電流密度  $J$  に関するすべての情報を含み、この誘電率テンソル  $\epsilon(\omega, \theta)$  の非対角成分の  $\theta$  に関して一次の項から自然光学活性が生じると考えるのである。この考えから Condon 等の現象論を見直すと (1-1) 式に於ける電気分極 <sup>のうちの磁気分極</sup>  $-N\frac{\beta}{c}H$  は Maxwell 方程式を使えば  $N\beta \text{curl } E$  とおきかえることができ、これはとりもたず非対角で  $\theta$  に関して一次の電気分極を与えている事が分る。従って Landau 等の現象論は第一の現象論を含んでいるという事もできる。この様に導入された誘電率テンソル  $\epsilon$  の  $\theta$  依存性まで考慮して結晶光学を系統的に議論しているのが Agranovich と Ginzburg であり、<sup>10)</sup> ORD の公式も現象論的に導いている。結晶の光学活性に対する Landau 等の取扱いの支持者は多く、ORD の分散の形についての議論はいろいろあるが、その微視的な起源についての議論は皆無の状況である。

もう一つ結晶の自然旋光性を説明するのによく引用される理論として、coupled oscillators

の理論にある<sup>11)</sup>。物質中には電荷を持つ粒子が分布しているが、それ等を互いに相互作用を及ぼし合う調和振動子の体系とみなし、この系に振動電場を加わ、その時の電気分極と古典的に計算する事によ、左右円偏光に対する屈折率の差、即ち ORD の公式

$$\phi(\omega) = \sum_i \frac{f_i \omega^2}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2} \quad (1-6)$$

が導かれる。ここで  $\omega_i$  は固有角振動数、 $f_i$  は隣り合う振動子の相対的な配置の仕方<sup>及び結合の強さ</sup>で決まる定数である。Chandrasekhar は可視部から遠紫外部に渡る  $\alpha$ -quartz (空間群  $D_3^+$  あるいは  $D_3^6$ ) の ORD をただ一組の定数  $\omega_i$  及び  $f_i$  を適当に選ぶ事により誤差の範囲内で再現できる事から、結晶中の同じ様な振動子が集散的に相互作用する事によって生じるものであると結論している<sup>11)</sup>。

この coupled oscillators の考え方を量子論的に発展させたものの<sup>12)</sup>、らせん状高分子の旋光能に対する Moffitt<sup>12)</sup> や Ando<sup>13)</sup> の理論であると見る



事ができる。Ando はらせん軸に平行に光を入れた場合の旋光能として (1-6) 式と同じ形の分散公式を導いており、 $\epsilon_i$  の量子論的な表現を遷移の双極子強度と分子間相互作用のエネルギーによって与えている。

次に結晶が示す光学活性に関する実験の現状についてふり返ってみよう。現在、結晶状態でのみ旋光性を示す物質として約 50 程知られているが、その ORD, CD に関する詳細な実験データとなると非常に少ない。この少ない実験例としては先ず Chandrasekhar<sup>11)</sup> による  $\alpha$ -quartz,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{HgS}$ , benzil ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$ ) 結晶の ORD の研究、次いで Kizel 等<sup>14)</sup> による ethylenediamine sulfate ( $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $\text{NaBrO}_3$ ,  $\beta$ -quartz, benzil 結晶の ORD の研究が挙げられる。これ等の研究は遠紫外部にある吸収帯によって生じる ORD の近紫外及び可視部に於るふるまひに関するものである。著者は吸収帯から離れた波長領域での ORD のふるまひのみから光学活性の厚因について議論する事は危険であると考え、光



光学性をいそあにす吸収帯を測定可能領域に  
 持つ様な結晶について、吸収帯附近の ORD,  
 CD のふるまいを調べてみようと考えた。し  
 かしながら先程触れた50程の光学活性結晶の  
 殆どが透明結晶であって、吸収帯を可視ある  
 いは近紫外部に持つ様な結晶は極めて少ない。  
 その内の一つは sodium uranyl acetate ( $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ )  
 (空間群  $T^4$ ) であって、いくつかの吸収帯附近  
 での ORD, CD が測定されている。<sup>15)</sup> しかしこの  
 物質の電子構造がまだ合っていない。従って  
 吸収帯の遷移への帰属は全く行われていない。  
 Chaudhuri と El-Sayed<sup>16)</sup> は benzil 結晶(空間群  $D_3^4$ あるいは  
 $D_3^6$ ) の吸収, ORD, CD を綿密に測定する事によ  
 り、その光学活性について論じている。そし  
 て  $3325\text{\AA}$   $3850\text{\AA}$  に位置する二つの吸収帯(あるいは  
 CD帯)が benzil 分子中の二つのカルボニル基  
 の間の相互作用によって分裂した  $n-\pi^*$  遷移  
 に対応するものであると主張している。しか  
 し彼等の ORD, CD スペクトル解釈の基礎とな  
 っているのは等方的物質に対する旋光強度

$\text{Im}\{\langle e|P|f\rangle\cdot\langle f|M|e\rangle\}$  であつて、これは benzil  
結晶のような一軸性結晶の旋光強度としてはい  
便之なゝはあである。

この様に概観してみると合る様に、結晶の  
光学活性を満足のいくように説明し得た例は  
今までにはなく、結晶の旋光能に対するいく  
つかの理論も未だ実験による吟味を經てゐな  
いと言ふことができよう。

上記の様な考察から、著者は一連の実験及  
びその実験事実の解析に耐える理論を作る事  
を企てた。本論文に於ては Landau 等の現象論  
を採用する事にし、自然光学活性の現象論を  
§2 に、その微視的理論を §3 に述べる。§3 の微  
視的理論は Condon 等の分子旋光能理論を分子  
不整による光学活性  $[\phi+i\theta]_{\text{molecule}}$  の special case  
として含み、coupled oscillators の考へ方は、そ  
の量子論的拡張といへる励起子分散による光  
学活性  $[\phi+i\theta]_{\text{exciton}}$  に生じてゐる。§4 に於て  
一連の鉄族セルニ酸塩結晶の ORD, CD に關す  
る実験について報告し、この結晶に於ては金

属イオン間相互作用が小さくて孤立イオン系として取扱える事を実験的に明らかにし、更にその光学活性を分子旋光能理論によって解析する。§5では励起子分散による旋光能の理論を具体的な系  $\text{CsCuCl}_3$  結晶(空間群  $D_6^2$  あるいは  $D_6^3$ )に適用して得た結果について簡単に触れておく。

## § 2. 自然光学活性の現象論

現象論的に見ると、光学活性とは物質中の光の伝播に際して左右円偏光に対する屈折率及び吸収係数が異なる現象である。議論の出发点となる微視的な Maxwell 方程式

$$\begin{aligned} \text{curl } \mathbf{e} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial t} \\ \text{curl } \mathbf{h} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \rho \mathbf{V} \end{aligned} \quad (2-1)$$

に於て “physically infinitesimal volume elements large compared to the interatomic dimensions” に渡り、その平均値をとれば、 $\bar{\mathbf{e}} = \mathbf{E}$ ,  $\bar{\mathbf{h}} = \mathbf{B}$ ,  $\rho \mathbf{V} = \mathbf{J}$  と置き換えて物質中の巨視的な Maxwell 方程式

$$\begin{aligned} \text{curl } \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \text{curl } \mathbf{B} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} \end{aligned} \quad (2-2)$$

を得る。普通電流密度  $\mathbf{J}$  は分極電流  $\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$  と磁気電流  $c \text{curl } \mathbf{M}$  からなると考えられているが、電磁波によって誘起された電流密度を  $\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$  と  $c \text{curl } \mathbf{M}$  の二項に分ける際の一意性がなく、<sup>17)</sup> 更に磁気双極子能率と電磁波の伝播ベクトル

$\mathcal{E}$  に関して同じ次数で現れる電気四重極子能率の寄与を取り入れにくい。等のことから、 $\Pi$  では  $\Pi$  の定式化を採用しない。 $\mathcal{J}$  はその定義により、微視的電流の平均化から生じるあらゆる多重極能率からの寄与を含んでいるが、 $\Pi$  ですべての電流を含む電束密度  $\mathcal{D}$  と実効的な誘電率テンソル  $\epsilon_{\mu\nu}$  を次の様に定義する。

$$\frac{\partial \mathcal{D}}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} + 4\pi \mathcal{J} \quad (2-3)$$

$$\mathcal{D}_\mu(r, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int dr' \epsilon_{\mu\nu}(t-t', r-r') \mathcal{E}_\nu(r', t') \quad (2-4)$$

Fourier 変換

$$\mathcal{E}(r, t) = \int \mathcal{E}(\omega, \mathcal{Q}) e^{i(\mathcal{Q}r - \omega t)} d\omega d\mathcal{Q} \quad (2-5)$$

$$\mathcal{D}(r, t) = \int \mathcal{D}(\omega, \mathcal{Q}) e^{i(\mathcal{Q}r - \omega t)} d\omega d\mathcal{Q}$$

を行うと

$$\mathcal{D}_\mu(\omega, \mathcal{Q}) = \epsilon_{\mu\nu}(\omega, \mathcal{Q}) \mathcal{E}_\nu(\omega, \mathcal{Q}) \quad (2-6)$$

$$\epsilon_{\mu\nu}(\omega, \mathcal{Q}) = \int_0^\infty dt \int dr e^{-i(\mathcal{Q}r - \omega t)} \epsilon_{\mu\nu}(t, r) \quad (2-7)$$

が成立する。 $\therefore$  (2-7) 式に於て誘電率テンソル  $\epsilon$  が  $\omega$  のみならず  $\mathcal{Q}$  にも依存する事は空間分散

(spatial dispersion) と呼ばれているが、(2-3), (2-4) 式から分る様に、物質中の任意の点に於ける電流密度がその点の電場のみならず、その点の周辺の電場によっても決定されるという性質に基づくものである。(2-2), (2-6) 式より、角振動数  $\omega$  波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の電磁波に対する物質中の Maxwell 方程式は

$$\begin{aligned} \text{curl } \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \text{curl } \mathbf{B} &= \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \{ \epsilon(\omega, \mathbf{k}) \mathbf{E} \} \end{aligned} \quad (2-8)$$

となり、誘電率テンソル  $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$  のみによって電磁波の進行を記述できる事が分る。ここで結晶の光学軸  $Z$  方向に進む平面波

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(Z, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(k_z Z - \omega t)} \quad (2-9)$$

を考へる。(但し  $\mathbf{E}_0$  は  $XY$  平面内) Landau 等が指摘している様に、自然光学活性は空間分散の  $\mathbf{k}$  に関して一次の効果であるから、誘電率テンソル  $\epsilon$  を  $k_z$  について展開してその一次項までとり、 $Z$  軸まわりの回転対称性及び

$$\epsilon_{\mu\nu}(\omega, q, B) = \epsilon_{\nu\mu}(\omega, -q, -B) \quad *)$$

を考慮すると誘電率テンソルは次の様にと与えられる。

$$\epsilon(\omega, q_z) = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & i(\epsilon^0 + \epsilon' q_z) & 0 \\ -i(\epsilon^0 + \epsilon' q_z) & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (2-10)$$

(2-8) ~ (2-10) 式より  $B$  を消去すると

$$q_z^2 E - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega, q_z) E = 0 \quad (2-11)$$

となり、この方程式を左右円偏光成分

$E_{\mp} = E_x \mp iE_y$  に対して書き直すと

$$\begin{cases} q_z^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\perp} + \frac{\omega^2}{c^2} (\epsilon^0 + \epsilon' q_z) \end{cases} E_{-} = 0$$

$$\begin{cases} q_z^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\perp} - \frac{\omega^2}{c^2} (\epsilon^0 + \epsilon' q_z) \end{cases} E_{+} = 0 \quad (2-12)$$

が得られる。左右両円偏光に対する固有波数

---

\*) Onsager の関係式を拡張したものであるが  $q$  と  $B$  がいづれも時間反転に対して符号をかえるという事から理解できる。

ベクトル  $g_{\mp} = \frac{\omega}{c} n_{\mp} + \frac{i}{2} k_{\mp}$  ( $n_{\mp}$  は屈折率、 $k_{\mp}$  は吸収係数) は  $E_{\mp}$  の係数 = 0 なる条件から次の様になる。

$$\begin{aligned} g_{-}^2 &= \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{\perp} - \frac{\omega^2}{c^2} (\varepsilon^0 + i\varepsilon' g_z) \\ g_{+}^2 &= \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{\perp} + \frac{\omega^2}{c^2} (\varepsilon^0 + i\varepsilon' g_z) \end{aligned} \quad (2-13)$$

従って単位長さ当りの旋光能  $\phi$  及び楕円率  $\theta^{*}$  は

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{\omega}{2c} (n_{-} - n_{+}) \\ \theta &= \frac{1}{4} (k_{-} - k_{+}) \end{aligned} \quad (2-14)$$

なる関係式を使つて直ちに

$$\phi + i\theta = -\frac{\omega}{2cn} \varepsilon^0 - \frac{\omega^2}{2c^2} \varepsilon' \quad (2-15)$$

と求められる。== で  $g_z$  に関し  $0$  次の第一項は磁気光効果を起こす項であり、 $g_z$  1 次の第二項が自然光学活性を与えている。

\* 旋光能 の虚数部に対応するのは楕円率  $\theta$  であるが、これは円偏光 = 色性(左右円偏光に対する吸収係数の差)の  $\frac{1}{4}$  に当る。以後の実験データでは主に CD の方を使う。



## §3. 自然光学活性の微視的理論

§2. に於て自然光学活性は実効的な誘電率テンソル  $\epsilon(\omega, q_z)$  の非対角成分の  $q_z$ -一次項に帰因するものである事を明らかにしたが、この章では  $\epsilon(\omega, q_z)$  を一般的に求め、自然光学活性を微視的立場から論じてみよう。

系の光学軸  $Z$  方向に進む単色平面波

$$A(Z, t) = \frac{c}{i\omega} E_0 e^{i(q_z Z - \omega t)} \quad (3-1)$$

による摂動ハミルトニアンを

$$\mathcal{H}' = -\frac{1}{c} \int J(r) A(r, t) dr \quad (3-2)$$

ととる。電磁波 (3-1) によって誘起される電流は、久保の線型応答理論から次のように与えられる<sup>(18)(13)</sup>。

$$J_\mu(q_z, t) = \frac{Ne^2}{mc} A_\mu(t) + \frac{1}{c} \int_0^\beta d\lambda \langle J_\nu(-q_z, 0), J_\mu(q_z, t+i\hbar\lambda) \rangle A_\nu(t) \\ + \int_{-\infty}^t dt' \int_0^\beta d\lambda \langle J_\nu(-q_z, t'), J_\mu(q_z, t+i\hbar\lambda) \rangle E_\nu(t')$$

$$\text{但し } E(t) = E_0 e^{i(q_z Z - \omega t)}, \quad \beta = 1/kT \quad (3-3)$$

(3-3) 式に於て  $J(q)$  は電流密度演算子の Fourier 成分

$$J(r) = \sum_q J(q) e^{iqr} \quad (3-4)$$

であつて

$$J(q) = \sum_n J_n(q) = \sum_{ns} \frac{e}{2m} \left\{ p_{ns} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_{ns})} + e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_{ns})} p_{ns} \right\} \quad (3-5)$$

と与えられる。ここで  $\mathbf{R}_n$  は  $n$  番目の分子の中心の位置、 $\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_{ns}$  及び  $p_{ns}$  はそれぞれ  $n$  番目の分子中の  $s$  番目の電子の位置及び運動量演算子である。(3-3) 式から直ちに伝導率テンソル  $\sigma_{\mu\nu}(\omega, \mathbf{q}_z)$  が求まり、更に

$$\epsilon_{\mu\nu}(\omega, \mathbf{q}_z) = \delta_{\mu\nu} - \frac{4\pi}{i\omega} \sigma_{\mu\nu}(\omega, \mathbf{q}_z) \quad (3-6)$$

但し  $\delta_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \mu = \nu \\ 0 & \mu \neq \nu \end{cases}$

なる関係式から実効的な誘電率テンソルを以下の様に与えられる。

$$\begin{aligned} \epsilon_{\mu\nu}(\omega, \mathbf{q}_z) &= \delta_{\mu\nu} + \frac{4\pi}{\omega^2} \sum_{ab} (J_\nu(-\mathbf{q}_z))_{ab} (J_\mu(\mathbf{q}_z))_{ba} \frac{f_a - f_b}{\hbar \omega_{ba}} \\ &\quad + \frac{4\pi}{\omega} \sum_{ab} (J_\nu(-\mathbf{q}_z))_{ab} (J_\mu(\mathbf{q}_z))_{ba} \frac{f_a - f_b}{\hbar \omega_{ba}} \left\{ \frac{1}{\omega + \omega_{ba}} - i\pi \delta(\omega + \omega_{ba}) \right\} \end{aligned} \quad (3-7)$$

$$= \delta_{\mu\nu} + \frac{4\pi}{\hbar \omega^2} \sum_{ab} (J_\nu(-\mathbf{q}_z))_{ab} (J_\mu(\mathbf{q}_z))_{ba} (f_a - f_b) \left\{ \frac{1}{\omega + \omega_{ba}} - i\pi \delta(\omega + \omega_{ba}) \right\} \quad (3-8)$$

但し  $a$  は固有エネルギー  $-E_a$  の固有状態であり、

$$\omega_{ba} = E_b - E_a / \hbar, \quad \rho_a = e^{-\beta E_a} / \sum_a e^{-\beta E_a} \quad \text{である。}$$

前章で述べた様に、光学活性は誘電率テンソルの非対角成分から生じるものであるから、

(3-7) 式の第二項 (これは (3-3) 式第二項の時間積分を含まない瞬間的なレスポンスに対応する) は明らかに旋光能に寄与している様に見える。第二、三項を加え合せると (3-8) 式になる。

しかしながら、瞬間的応答 ((3-7) 式第二項) のうち光学活性を引き起すと考えられる antisymmetric part ( $q_z$  の奇数項よりなる) について、

$$\left\{ \sum_{ab} (J_y(-q_z))_{ab} (J_x(q_z))_{ba} \frac{\rho_a - \rho_b}{\hbar \omega_{ba}} \right\} \text{antisym.}$$

$$= \frac{1}{4i} \left( \frac{ie}{\hbar} \right)^2 \sum_{ab} \frac{\rho_a - \rho_b}{\hbar \omega_{ba}} \left\{ (r_- [H, e^{iq_z Z}])_{ab} (r_+ [H, e^{-iq_z Z}])_{ba} \right. \\ \left. - (r_- [H, e^{-iq_z Z}])_{ab} (r_+ [H, e^{iq_z Z}])_{ba} \right\}$$

$$= O(q_z^3) \quad (3-9)$$

$$\text{但し } r_{\pm} = X \pm iY$$

が証明できる。よって (3-7) 式第二項は  $q_z$  一次の範囲では恒等的に零となり、磁気光効果

( $q_z$  零次) 及び自然光学活性( $q_z$  一次)には寄与しない事が分る。従つて  $q_z$  一次の範囲で有効な誘電率テンソルの一般式として

$$\epsilon_{xy}(\omega, q_z) = -\frac{4\pi}{\omega} \sum_{ab} (J_Y(-q_z))_{ab} (J_X(q_z))_{ba} \frac{p_a - p_b}{\hbar \omega_{ba}} \left\{ \frac{1}{\omega + \omega_{ba}} - i\pi \delta(\omega + \omega_{ba}) \right\} \quad (3-10)$$

を採用しよう。この式が  $q_z \rightarrow 0$  の極限で Faraday 回転の正しい  $\omega$  依存性 ( $\omega \rightarrow 0$  の極限で回転角  $\phi \rightarrow 0$ )<sup>19)</sup> を与える事はこの式の有効性を支持しており、又自然旋光能  $\phi$  についても  $\omega \rightarrow 0$  の極限で  $\phi \rightarrow 0$  になる事を主張している。(  $\omega \rightarrow 0$  の極限での自然旋光能  $\phi$  のふるまいに關する実験は著者の知る限りではまだない。)

誘電率テンソルの公式 (3-10) より、 $\epsilon_{xy}$  に  $q_z$  一次の依存性を与えるもの、即ち自然光学活性の原因として電流密度に対する遷移モーメント  $(J_Y(-q_z))_{ab} (J_X(q_z))_{ba}$  の  $q_z$  一次項 (これは従来の分子旋光能に対応するものを与える) の外に、系の固有エネルギーが励起子分散を持つ場合には  $\frac{1}{\omega_{ba}}$  項及び  $\frac{1}{\omega + \omega_{ba}}$  項からの寄与も考えられる。

最初に電流密度に対する遷移モーメント  
 $(J_Y(-q_z))_{ab} (J_X(q_z))_{ba}$  の  $q_z$  依存性について検討しよう。  
 座標軸を結晶主軸  $X Y Z$  ととれば、誘電率テンソルは  $q_z$  零次  $B_z$  零次ですぐに対角化されてあり、 $\epsilon_{xy}$  の  $q_z$  一次項及び  $B_z$  一次項は *antisymmetric* である。従って磁気光学活性及び自然光学活性を記述する誘電率テンソルを次の様に書き直す事ができる。

$$\epsilon_{xy} = -\epsilon_{yx} = \frac{1}{2} (\epsilon_{xy} - \epsilon_{yx})$$

$$= -\frac{2\pi}{\omega} \sum_{ab} \left\{ (J_Y(-q_z))_{ab} (J_X(q_z))_{ba} - (J_X(-q_z))_{ab} (J_Y(q_z))_{ba} \right\} \frac{\rho_a - \rho_b}{\hbar \omega_{ba}} \left\{ \frac{1}{\omega + \omega_{ba}} - i\pi \delta(\omega + \omega_{ba}) \right\}$$

$$= -\frac{2\pi N}{\omega} \sum_{ef} \left\{ (j_Y(-q_z))_{ef} (j_X(q_z))_{fe} - (j_X(-q_z))_{ef} (j_Y(q_z))_{fe} \right\} \frac{\rho_e - \rho_f}{\hbar \omega_{fe}} \left\{ \frac{1}{\omega + \omega_{fe}} - i\pi \delta(\omega + \omega_{fe}) \right\}$$

(3-11)

但し  $\sum$  で  $N$  は単位体積当りの分子数、 $j(q_z)$  は個々の分子の電流密度演算子、 $e, f$  は分子の固有エネルギー  $E_e, E_f$  の固有状態で、  
 $\omega_{fe} = E_f - E_e / \hbar$ ,  $\rho_e = e^{-\beta E_e} / \sum_e e^{-\beta E_e}$  である。実際には電流密度に対する遷移行列要素  $(j(q_z))_{ef}$  の値は、結晶主軸  $X Y Z$  と単位胞中の分子の結

晶場の軸との相対角度によって異なるのであるが、(3-11)式では単位胞中の個々の分子からの遷移行行列要素への寄与の平均値を示しているものと約束する。 $\rho(r_z)$ を $r_z$ で展開してその一次項までとると

$$\begin{aligned} \epsilon_{xy} = & i \frac{4\pi N}{\hbar \omega} \sum_{E_e < E_f} (\rho_e - \rho_f) \omega_{fe} \operatorname{Im} \left\{ (P_x)_{ef} (P_y)_{fe} \right\} \\ & \times \left\{ \left( \frac{1}{\omega_{fe} - \omega} + \frac{1}{\omega_{fe} + \omega} \right) + i\pi (\delta(\omega_{fe} - \omega) - \delta(\omega_{fe} + \omega)) \right\} \\ & - i \frac{4\pi N}{\hbar \omega} r_z \sum_{E_e < E_f} (\rho_e - \rho_f) \operatorname{Im} \left\{ (P_x)_{ef} \left( M_x - \frac{1}{2c} \frac{dQ_{yz}}{dt} \right)_{fe} + (P_y)_{ef} \left( M_y + \frac{1}{2c} \frac{dQ_{zx}}{dt} \right)_{fe} \right\} \\ & \times \left\{ \left( \frac{1}{\omega_{fe} - \omega} - \frac{1}{\omega_{fe} + \omega} \right) + i\pi (\delta(\omega_{fe} - \omega) + \delta(\omega_{fe} + \omega)) \right\} \end{aligned} \quad (3-12)$$

となる。ここで  $P, M$  及び  $Q$  は分子の電気双極子 (ED) 磁気双極子 (MD) 及び電気四重極子 (EQ) 能率演算子であり、それぞれ次の様に与えられる。

$$\begin{aligned} P &= \sum_s e r_s \\ M &= \sum_s \frac{e}{2mc} (r_s \times p_s) \\ Q &= \sum_s e r_s r_s \end{aligned} \quad (3-13)$$

(3-12) 式の第一項は磁気光学活性 (Faraday 回転と磁

異円偏光 = 色性) をひき起す項であって、外部磁場及び内部磁化のない時には零となる。 $q_z$  について一次の第二項が自然光学活性をひき起す。このように  $(J_y(-q_z))_{ab}(J_x(q_z))_{ba}$  の一次項からでてくる自然光学活性は、分子間相互作用を何々の分子に効く結晶場として取り入れる事が出来、その結晶場を受けた各分子が孤立して存在する(励起子分散が無視できる)として、分子自身の構造の不整あるいは分子が受ける局所非対称場によって生じるものである。よってこの自然光学活性を  $[\phi + i\theta]_{\text{molecule}}$  と名付ける事にする。

(2-15)(3-12) 式より自然旋光能  $[\phi]_{\text{molecule}}$  及び精円率  $[\theta]_{\text{molecule}}$  は次の様に求められる。

$$[\phi + i\theta]_{\text{molecule}} = \sum_{E_e < E_f} [\phi_{e \rightarrow f} + i\theta_{e \rightarrow f}]_{\text{molecule}}$$

$$= \frac{2\pi N}{c\hbar} \omega \sum_{E_e < E_f} (p_e - p_f) R_{e \rightarrow f} \left\{ \frac{2\omega}{\omega_{fe}^2 - \omega^2} + i\pi (\delta(\omega_{fe} - \omega) + \delta(\omega_{fe} + \omega)) \right\}$$
(3-14)

但し

$$R_{e \rightarrow f} = \text{Im} \left\{ (P_x)_{ef} \left( M_x + \frac{1}{2c} \frac{dQ_{yz}}{dt} \right)_{fe} + (P_y)_{ef} \left( M_y + \frac{1}{2c} \frac{dQ_{zx}}{dt} \right)_{fe} \right\}$$
(3-15)



以後の実験に於てはエネルギーは波数単位で測るので、参考のために(3-15)式を波数  $\sigma = \frac{\omega}{2\pi c}$  を使って書き直すと次の様になる。

$$[\phi + i\theta]_{\text{molecule}} = \frac{2\pi N}{ch} \sigma \sum_{E_e < E_f} (p_e - p_f) R_{e \rightarrow f} \left\{ \frac{2\sigma}{\sigma_{fe}^2 - \sigma^2} + i\pi (\delta(\sigma_{fe} - \sigma) + \delta(\sigma_{fe} + \sigma)) \right\} \quad (3-16)$$

又  $[\phi]_{\text{molecule}}$  と  $[\theta]_{\text{molecule}}$  の間には Kramers-Kronig の関係式<sup>20)</sup>

$$\begin{aligned} \phi(\omega) &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \theta(\omega') \frac{\omega^2}{\omega'} \frac{d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \\ \theta(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \phi(\omega') \frac{\omega^3}{\omega'^2} \frac{d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \end{aligned} \quad (3-17)$$

が成立している。

(3-15) 式に与えられた  $R_{e \rightarrow f}$  は分子の遷移  $e \rightarrow f$  に対応する旋光強度であるが、前にも言、 $R$  様に単位胞中の個々の分子の遷移行列要素  $k$  の寄与の平均値を示している。分子の方位分布比率の方位にはよらない様な等方的物質(等方的溶液あるいは等軸晶系(結晶族群  $T_d$  あるいは  $O_h$ ) に属する結晶)の場合にこの平均値を分子固定座標に関する量に書き直すと

$$R_{e \rightarrow f} = \frac{2}{3} \text{Im} \{ (P)_{ef} \cdot (M)_{fe} \} \quad (3-18)$$



となり、これが Condon<sup>4)</sup> 等が既に求めている  
 “等方的物質に対する旋光強度”であって、EQ  
 遷移能率の寄与は方向平均の際に消えてしま  
 っている。

一軸性結晶の光軸Z方向に光を進め、場  
 合には、(3-15)式を分子固定座標に関するもの  
 に書き直してもその形はかわらず

$$R_{\text{eff}} = \text{Im} \left\{ (P_{\alpha})_{\text{ef}} \left( M_{\alpha} - \frac{1}{2c} \frac{dQ_{\beta\gamma}}{dt} \right)_{\text{fe}} + (P_{\beta})_{\text{ef}} \left( M_{\beta} - \frac{1}{2c} \frac{dQ_{\alpha\gamma}}{dt} \right)_{\text{fe}} \right\} \quad (3-19)$$

となる。但し  $\alpha, \beta, \gamma$  は  $\alpha, \beta$  と結晶のXY  
 面内に、 $\gamma$  をZ軸に平行にと、た分子固定座  
 標である。これは一軸性物質に対する旋光強  
 度と考えられるので、以後“一軸性旋光強度”と  
 呼ぶことにする。この一軸性旋光強度をMDの  
 寄与とEQの寄与に分解すると(3-19)式は次の様  
 に書き直される。

$$R_{\text{eff}} = \text{Im} \left\{ (P_{\alpha})_{\text{ef}} (M_{\alpha})_{\text{fe}} + (P_{\beta})_{\text{ef}} (M_{\beta})_{\text{fe}} \right\} - \pi \sigma_{\text{fe}} \text{Re} \left\{ (P_{\alpha})_{\text{ef}} (Q_{\beta\gamma})_{\text{fe}} - (P_{\beta})_{\text{ef}} (Q_{\alpha\gamma})_{\text{fe}} \right\} \quad (3-19')$$

(3-16) 式より  $[\theta]_{\text{molecule}}$  に関する次の関係式

$$(p_e - p_f) R_{e \rightarrow f} = \frac{ch}{2\pi^2 N} \int_0^\infty \frac{\theta_{e \rightarrow f}(\sigma)}{\sigma} d\sigma \quad (3-20)$$

が成立ち、観測される CD 曲線のうち分子の遷移  $e \rightarrow f$  に対応する部分を積分することによって、旋光強度  $R_{e \rightarrow f}$  が実験的に求められる事が分る。

次に分子の  $e \rightarrow f$  遷移に対する有限の巾  $\delta_{fe}(\text{cm}^{-1})$  を考慮して以下の置き換え

$$\frac{1}{\sigma_{fe} - \sigma} \mp i\pi \delta(\sigma_{fe} - \sigma) = \frac{1}{\sigma_{fe} - \sigma \pm i\delta_{fe}} \quad (3-21)$$

を行うと (3-16) 式は次の様になる。

$$[\phi + i\theta]_{\text{molecule}} = \frac{4\pi N}{ch} \sum_{E_e < E_f} (p_e - p_f) R_{e \rightarrow f} \frac{\sigma(\sigma + i\delta_{fe})}{\sigma_{fe}^2 - \sigma^2 + \delta_{fe}^2 - 2i\sigma\delta_{fe}} \quad (3-22)$$

次に分子間の相互作用が無視できない場合には、励起子分散の寄与を考えてみよう。ここで一例としてフレニケル型励起子を考えると、基底状態(波数ベクトル  $k=0$ )が光子(波数ベクトル  $q=(0,0,q_z)$ )によって励起状態( $k=(0,0,q_z)$ )に励起されるのであるが、この励起エネルギー

が  $k_z$  - 一次の依存性を持つ事、即ち

$$\left( \frac{\partial E(k_z)}{\partial k_z} \right)_{k_z=0} \neq 0 \quad (3-23)$$

なる事が励起子分散による光学活性が生じるための条件となる。縮退のない励起子バンドに対しては  $E(k_z)$  は  $k_z$  の偶数次の中よりなり、光学活性は生じない。光学活性が生じるのは、 $k=0$  で縮退している励起子  $u_+(k_z), u_-(k_z)$  (固有エネルギーはそれぞれ  $E_+(k_z), E_-(k_z)$ ) が  $k_z$  について一次の傾斜を持って分裂し、それぞれの励起子が右廻り、左廻りの polarization を持つ場合、即ち  $u_+(k_z), u_-(k_z)$  がそれぞれ  $(x+iY)e^{-ik_zZ}, (x-iY)e^{-ik_zZ}$  なる変換を行う場合である。(図1) 結晶の空間対称性及び時間反転対称性に対する群論的考察から、二の様な右廻り左廻り励起子の  $k_z$  一次の分裂は結晶族群  $C_3, D_3, C_4, D_4, C_6, D_6, T, O$  に属する結晶の光学軸に沿って出現しうる事が分る。同じ様な励起子バンドはらせん状高分子のらせん軸に沿っても期待される。

自然光学活性を考える対象となる系、即ち

外部磁場がなくかつ内部磁化のない常磁性状態に於ては、時間反転対称性のために  $U_+(k_z)$  と  $U_-(-k_z)$  は縮退し、従って

$$E_+(k_z) = E_-(-k_z) \quad (3-24)$$

が成立つ。これから右廻り、左廻り励起子に対する励起子エネルギーの形は

$$E_+(k_z) = E_0 + \sum_n a_n k_z^n \quad (3-25)$$

$$E_-(k_z) = E_0 + \sum_n (-1)^n a_n k_z^n$$

$$\text{但し} \quad a_n = \left( \frac{\partial^n E_+(k_z)}{\partial k_z^n} \right)_{k_z=0}$$

となるが、光学活性に関与するのは  $k_z$  一次項であるので二次以下の項は省略できる。

誘電率テンソルの公式 (3-10) を使って、基底状態  $|G\rangle$  から、一分子励起  $0 \rightarrow e$  から作られた励起子状態  $|U_+(q_z)\rangle, |U_+(-q_z)\rangle, |U_-(q_z)\rangle, |U_-(-q_z)\rangle$  への許容遷移(図1参照)からの寄与を計算すると次の様になる。

$$\varepsilon_{xy}(\omega, q_z) = -\varepsilon_{yx}(\omega, q_z)$$

$$\begin{aligned}
 = & -\frac{4\pi}{\omega} \left[ -\frac{1}{4i} \langle G | J_-(q_z) | U_+(q_z) \rangle \langle U_+(q_z) | J_+(q_z) | G \rangle \frac{1}{E_0 + a_1 q_z} \left\{ \frac{1}{\omega + \frac{E_0 + a_1 q_z}{\hbar}} - i\pi \delta\left(\omega + \frac{E_0 + a_1 q_z}{\hbar}\right) \right\} \right. \\
 & + \frac{1}{4i} \langle G | J_-(q_z) | U_+(q_z) \rangle \langle U_+(q_z) | J_-(q_z) | G \rangle \frac{1}{E_0 - a_1 q_z} \left\{ \frac{1}{\omega - \frac{E_0 - a_1 q_z}{\hbar}} - i\pi \delta\left(\omega - \frac{E_0 - a_1 q_z}{\hbar}\right) \right\} \\
 & + \frac{1}{4i} \langle G | J_+(q_z) | U_-(q_z) \rangle \langle U_-(q_z) | J_-(q_z) | G \rangle \frac{1}{E_0 - a_1 q_z} \left\{ \frac{1}{\omega + \frac{E_0 - a_1 q_z}{\hbar}} - i\pi \delta\left(\omega + \frac{E_0 - a_1 q_z}{\hbar}\right) \right\} \\
 & \left. - \frac{1}{4i} \langle G | J_+(q_z) | U_-(q_z) \rangle \langle U_-(q_z) | J_+(q_z) | G \rangle \frac{1}{E_0 + a_1 q_z} \left\{ \frac{1}{\omega - \frac{E_0 + a_1 q_z}{\hbar}} - i\pi \delta\left(\omega - \frac{E_0 + a_1 q_z}{\hbar}\right) \right\} \right] \quad (3-26)
 \end{aligned}$$

但し  $J_{\pm}(q_z) = J_x(q_z) \pm iJ_y(q_z)$  であり、又  $T = 0^\circ K$  と仮定して温度依存性を無視した。次に (3-26) 式を  $q_z$  の中に展開し、 $q_z$  について = 次以下を省略すると次の様になる。

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{xy}(\omega, q_z) = & i \frac{4\pi(E_0/\hbar)N}{\hbar\omega} Q_0 \left\{ \frac{2(E_0/\hbar)}{(E_0/\hbar)^2 - \omega^2} + i\pi \left( \delta\left(\omega - \frac{E_0}{\hbar}\right) - \delta\left(\omega + \frac{E_0}{\hbar}\right) \right) \right\} \\
 & - i \frac{4\pi CN}{\hbar\omega} q_z R_0 \left\{ \frac{2\omega}{(E_0/\hbar)^2 - \omega^2} + i\pi \left( \delta\left(\omega - \frac{E_0}{\hbar}\right) + \delta\left(\omega + \frac{E_0}{\hbar}\right) \right) \right\} \\
 & - i \frac{4\pi a_1 N}{\hbar^2} q_z P_0 \left[ \frac{1}{(E_0/\hbar)^2 - \omega^2} + \frac{2(E_0/\hbar)^2}{\{(E_0/\hbar)^2 - \omega^2\}^2} \right] \\
 & + \pi \hbar P_0 \left[ \frac{1}{(E_0 + a_1 q_z)^2} \delta\left(\omega + \frac{E_0 + a_1 q_z}{\hbar}\right) + \frac{1}{(E_0 - a_1 q_z)^2} \delta\left(\omega - \frac{E_0 - a_1 q_z}{\hbar}\right) \right. \\
 & \left. - \frac{1}{(E_0 - a_1 q_z)^2} \delta\left(\omega + \frac{E_0 - a_1 q_z}{\hbar}\right) - \frac{1}{(E_0 + a_1 q_z)^2} \delta\left(\omega - \frac{E_0 + a_1 q_z}{\hbar}\right) \right]
 \end{aligned}$$

但し  $\epsilon = \epsilon''$

$$Q_0 = \text{Im} \{ (P_x)_{oe} (P_y)_{eo} \},$$

$$R_0 = \text{Im} \left\{ (P_x)_{oe} \left( M_x + \frac{1}{2c} \frac{dQ_{yz}}{dt} \right)_{eo} + (P_y)_{oe} \left( M_y + \frac{1}{2c} \frac{dQ_{zx}}{dt} \right)_{eo} \right\}$$

$$P_0 = |(P_x)_{oe}|^2 + |(P_y)_{oe}|^2 \quad (3-28)$$

である。(3-27)式の第一、二項を導く際には  $a_1=0$  において励起子分散を無視したが、第一項は Faraday 回転及び磁気円偏光=色性を、第二項は自然旋光能及び円偏光=色性を示しており、いずれも一分子遷移  $0 \rightarrow e$  に基づく分子起源のもので、励起子分散を考慮しない(3-12)式と一致している。(3-27)式の第三、四項が  $g_z$  に関して一次の励起子分散による旋光能及び円偏光=色性を与えているが、第四項では  $g_z$  の中展開は行なっていない。(2-15)及び(3-27)式より、励起子分散による旋光能  $[\phi]_{\text{exciton}}$  は次の様に与えられる。

$$[\phi]_{\text{exciton}} = \frac{2\pi a_1 N}{c^2 \hbar^2} P_0 \left[ \frac{\omega^2}{(E_0/\hbar)^2 - \omega^2} + \frac{2(E_0/\hbar)^2 \omega^2}{\{(E_0/\hbar)^2 - \omega^2\}^2} \right] \quad (3-29)$$

$$= \frac{2\pi a_1 N}{c^2 \hbar^2} P_0 \frac{\omega^2 \{3(E_0/\hbar)^2 - \omega^2\}}{\{(E_0/\hbar)^2 - \omega^2\}^2} \quad (3-30)$$

$[\phi]_{\text{molecule}}$  と同じ  $\omega$  依存性 ( $E_0/\hbar$  に関して反対称) を示す (3-29) 式の [ ] 内第一項は  $\frac{1}{\omega_{ba}}$  ((3-10) 式) の  $q_z$ -一次項からの寄与である。 (3-29) 式の [ ] 内第二項は第一項や  $[\phi]_{\text{molecule}}$  と異なり、 $\omega$  依存性 ( $E_0/\hbar$  に関して対称) を示す。これは  $\frac{1}{\omega + \omega_{ba}}$  ((3-10) 式) の  $q_z$ -一次項に由来する。この [ ] 内第二項は既に Ando<sup>13)</sup> により光がらせん状高分子のらせん軸に平行に進む場合に対して求められており、coupled oscillators model によって古典的に導かれた分散公式に対応している。[ ] 内第一項は今回新しく見出された項である。

これまでに、自然光学活性の原因として二つ考えられ、結晶を構成する分子自体が非対称である事から生じる旋光能  $[\phi]_{\text{molecule}}$  と励起子分散の  $q_z$ -一次の依存性から生じる  $[\phi]_{\text{exciton}}$  の公式を求めてきたのであるが、ここでは  $[\phi]_{\text{molecule}}$  と  $[\phi]_{\text{exciton}}$  の相対的な大きさについて簡単に触



れておこう。両者の相対比は (3-14) (3-30) 式より

求められ

$$\frac{[\phi]_{\text{exciton}}}{[\phi]_{\text{molecule}}} = \frac{a_1}{2c\hbar} \frac{P_0}{R_0} \frac{3(E_0/\hbar)^2 - \omega^2}{(E_0/\hbar)^2 - \omega^2} \approx \frac{a_1}{2c\hbar} \frac{\langle P \rangle}{\langle M \rangle} \quad (3-31)$$

但し  $\langle P \rangle, \langle M \rangle$  はそれぞれ個々の分子の

ED, MD 遷移能率

となる。次に  $a_1$  を次の様に近似する。

$$a_1 = \left( \frac{\partial E_+(k_z)}{\partial k_z} \right)_{k_z=0} \approx \frac{V}{(\frac{\pi}{c})} \quad (3-32)$$

但し  $\pi$  は励起子バンドの Brillouin zone の中心と境界点 ( $k_z = \frac{\pi}{c}$ ) のエネルギー差 (これは励起子の Davydov 分裂と同じオーダーである)

$$V = E_+(\frac{\pi}{c}) - E_+(0)$$

であり、 $c$  は光學軸方向の格子定数である。

(3-31) (3-32) 式より

$$\frac{[\phi]_{\text{exciton}}}{[\phi]_{\text{molecule}}} \approx c \times \frac{V}{ch} \times \frac{\langle P \rangle}{\langle M \rangle} \quad (3-33)$$

なる関係式が導かれるが、 $(V/ch)$  は励起子分



散のエネルギー  $V E$   $\text{cm}^{-1}$  単位に換算したものと  
 なっている。この式より  $[\phi]_{\text{exciton}}/[\phi]_{\text{molecule}}$  は  
 $\langle P \rangle / \langle M \rangle$  が大きい程、又  $V/\chi$  が大きい程大きく  
 なる事が合り、 $[\phi]_{\text{exciton}}$  は ED 許容 MD 禁制(分子に  
 対し非対称場によりわずかに許される)でかつ  
 励起子分散が大きい遷移に於て観測できる可  
 能性があると考えられる。

# § 4. 鉄族セレン酸塩結晶の自然光学活性と

## その分子旋光能理論による解析

正方晶系に属する  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の CD 及び ORD は最初 1940 年に Ingersoll 等<sup>21)</sup> によつて  $250\text{m}\mu \sim 2,200\text{m}\mu$  の領域で測定され、CD と ORD の間には Kramers-Kronig の関係式が成立する事が確かめられている。更に最近になつて Meredith 等<sup>22)</sup> 及び Grinter 等<sup>23)</sup> は独立に赤色部にある吸収帯の低温(液体窒素及び液体ヘリウム温度)に於ける CD を測定し、その Vibronic な構造の帰属を行なつてゐる。本研究に於ては、 $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と同形な一連の鉄族セレン酸塩結晶  $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  イオンをドープした  $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  について CD 及び ORD の測定を行ひ、これ等の結晶が光学活性である事を発見した。結晶状態に於ける光学活性の研究のために鉄族セレン酸塩結晶を選んだ理由として以下の二点が挙げられる。

(i) これ等の結晶は測定可能波長領域に d-d

遷移による多くの CD 帯を持つてゐるが、

d-d 遷移の性格については既に配位子場理論により明らかにされているので、光学活性の成因について研究するのに好都合である。

(ii) 空間群  $D_4(P4_22)$  あるいは  $D_2^8(P4_32_2)$  に属しており金属イオンは四回らせん軸のまわりに並んでいる。もしらせん配列した金属イオン間の相互作用による励起子分散が光学活性を起しているならば、その効果即ち  $[\phi+i\theta]_{\text{exciton}}$  の寄与を明らかにできるはずである。

以下の報告で述べる様に、鉄族セレン酸塩結晶では  $[\phi+i\theta]_{\text{exciton}}$  の寄与は見付けられず、 $[\phi+i\theta]_{\text{molecule}}$  でほぼ完全に説明できる事が結論でき、(ii) で述べた期待は裏切られたのである。故にこの節の表題に述べた様に、鉄族セレン酸塩結晶を金属イオン間相互作用が小さくて孤立系として取扱える典型例として取上げ、その光学活性の分子旋光能理論による解析について述べる事にする。

## 4.1 結晶構造

鉄族セレン酸塩結晶と同形の  $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造は X 線<sup>24)</sup> 及び中性子線解析<sup>25)</sup> により明らかにされている。この結晶は *enantiomorphous* な空間群  $D_4^1(P4_12_12)$  あるいは  $D_4^2(P4_22_12)$  に属し、単位胞当り四分子がそれぞれ右廻りあるいは左廻りらせん軸のまわりに配列している。(図2) 結晶中の  $\text{Ni}^{2+}$  イオンのまわりには六つの水分子が大体八面体的に配位している。 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  イオンと  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンは四回軸に垂直な層内で水素結合してあり層内の水素結合は弱い。(図3) このために結晶の四回軸に垂直な面での劈開性が生じるものと思われる。 $\text{Ni}^{2+}$  イオンは六つの水分子による強い立方対称場の外に、主として二つの最近接  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンから来ると考えられる Site symmetry  $C_2$  の弱い非対称場を受けていると考えられる。

座標軸は図4に示した様にとった。光は結晶の四回軸(光学軸)Z方向に進み、XY軸はZ軸に垂直な面内にある。 $(\alpha\beta\gamma)$  及び  $(xyz)$  は

いずれも金属イオンに固定した座標系で、 $\alpha$   
 $\beta$ はXY面内に、 $\gamma$ はZ軸に平行にとり、 $\alpha$   
 $\gamma$ とZ軸は配位した水分子の方向にとった。Z  
 軸と結晶光軸Zとなす角 $\gamma$ は $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の場合  
 には $45^\circ$ に近く、 $\text{Ni}^{2+}$ イオンの局所的な対称  
 性を $D_2$ と近似する事ができる。

## 4.2 実験方法

### A. 試料

すべての結晶は飽和溶液からの蒸発法によ  
 って作った。純粋のセレン酸銅、セレン酸コ  
 バルトは単斜晶系あるいは三斜晶系の一、五、六  
 水合物として結晶を作るが、いずれも光学  
 活性を示さない。そこで可視部に吸収帯のない  
 光学活性結晶 $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ イオン  
 をドーピングしてこれ等のイオンのd-d遷移によ  
 る光学活性の機構について調べた。互いに対  
 称な右結晶と左結晶がほぼ等確率で生成し、  
 それぞれ逆符号で大きさは等しいCD, ORD曲

線を与えた。測定に用いた試料は光学軸に垂直に劈開した  $0.3 \sim 3 \text{ mm}$  の薄片で、光は劈開面に垂直に入射させた。 $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  結晶にドーブしたイオンの濃度は比色分析によって決定した。

## B. 装置

$200 \sim 700 \text{ m}\mu$  領域の CD, ORD は日本分光自記旋光分散計 ORD-UV-5 及びその CD 附属装置により室温及び液体窒素温度に於て測定した。

$600 \sim 1500 \text{ m}\mu$  の可視及び近赤外領域の CD は島津分光光電光度計 QV-50 の CD 附属装置により室温で測定した。吸収の測定は島津自記分光光電光度計 MPS-50 により室温及び液体窒素温度に於て行った。

## 4.3 実験結果

### A. $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{Zn}^{2+}$  イオンは閉殻構造  $(3d)^{10}$  をとり、 $42,000 \text{ cm}^{-1}$



で  $\text{SeO}_4^{2-}$  イオンによる吸収が始まるまで可視及び近紫外領域には吸収帯を持たない。吸収及び ORD スペクトルを図 5 に示す。CD は測定的全領域に渡って零であり、ORD 曲線は紫外部の遷移による典型的な正常分散を示している。この正常分散が分子が受ける非対称場から生じるものであると仮定し、(3-16) 式の  $[\phi]_{\text{molecule}}$  で説明するためには吸収中心  $\nu_0$  及び旋光強度に比例する定数  $\frac{4\pi N}{c h} R_0$  をパラメーターと考えて適当に動かすと

$$[\phi]_{\text{molecule}} = \frac{3.98 \times 10^{-2}}{58,260^2 - \nu^2} \quad (4-1)$$

によって実験値との測定誤差の範囲内での一致を得る。ここで  $\phi$  は  $\text{radian/cm}$  単位の ORD,  $\nu$  は  $\text{cm}^{-1}$  単位の光子のエネルギーである。

(4-1) 式が実際の ORD を記述しているとして紫外領域のすべての遷移よりなる全旋光強度を求めてみると

$$R_0 \sim 22.7 \times 10^{-40} \quad \text{c.g.s.} \quad (4-2)$$

となる。

次にこの物質の ORD の紫外領域に存在する  
励起状態の励起子分散から生じるものである  
と仮定して (3-30) 式に与えた  $[\phi]_{\text{exciton}}$  の公式で  
説明する事を試みる。  $\frac{2\pi a_0 N}{c^2 h^2} P_0$  と  $E_0/h$  をパウ  
リタ-と考えて適当に動かすと

$$[\phi]_{\text{exciton}} = 1.83 \times \frac{\sigma^2 (3 \times 69,400^2 - \sigma^2)}{(69,400^2 - \sigma^2)^2} \quad (4-3)$$

によって実験値を再現する事ができる。 (4-3)  
式が実際の ORD を記述していると仮定すると、  
励起子分散  $V/ch (\text{cm}^{-1})$  及び双極子強度  $P_0$  の間に

$$\tau \times \frac{V}{ch} \times P_0 \approx 10.4 \times 10^{-40} \text{ e.s.u.} \quad (4-4)$$

なる関係式が成立しているものと推定される。  
但し  $\tau$  は光學軸方向の格子定数  $18.3 \times 10^{-8} \text{ cm}$   
である。この式から例えば遷移能率  $\nu$   $a_0$  ( $a_0$   
はボーア半径) 程度の遷移に対しては  $880 \text{ cm}^{-1}$   
程度の励起子分散が必要であるという事がで  
きる。しかし、 $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の ORD の正常分散  
が  $[\phi]_{\text{molecule}}$  あるいは  $[\phi]_{\text{exciton}}$  のいずれの機構  
から生じたものであるかを示すだけの実験が

一夕から判定する事は難しい。

## B. $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

実験結果を図6(a)(b)(c)に示す。実線は室温、破線は液体窒素温度に於る測定値である。三つの大きな吸収帯に対応して三つのCD帯が現れ、それ等は低エネルギー側から  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ ,  ${}^3T_1$ ,  ${}^3T_1$  の三つの遷移に帰属される<sup>(四七)</sup>。ORD曲線は各CD帯の中心に対して反対称な異常分散を示している。第3章で述べた様に分子自体の不整による旋光能  $[\phi]_{\text{molecule}}$  はCD帯の中心に関して反対称であるが、励起子分散による旋光能  $[\phi]_{\text{exciton}}$  は対称である。この二とは、 $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  に於ては非対称場によって分子にひきかきされた歪みによる旋光能が、らせん配列した金属イオン間相互作用によって生じる旋光能より大きい事を示唆している。三つの遷移に対する一軸性旋光強度は、(3-20)式に従って観測されたCD曲線を積分することによって求められ、吸収曲線より求められた双

極子強度と茲に表 I に掲げる。

### C. $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混晶

鉄族セレン酸塩結晶の  $d-d$  遷移に対する光学活性の原因を調べるため、 $\text{Ni}^{2+}$  イオン濃度が 100 atomic % から 25 atomic % に渡るいくつかの  $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  混晶の CD を測定した。もし光学活性がらせん上の同じ  $d-d$  遷移を持つ  $\text{Ni}^{2+}$  イオン同志の相互作用から生じているものであれば、混晶に於る CD の濃度依存性は局所非対称場によって生じる CD の濃度依存性 ( $\text{Ni}^{2+}$  イオン濃度に比例) とは異なるであろうし、あるいは、混晶では  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの無限に続く一次元らせんが反磁性  $\text{Zn}^{2+}$  イオンによって細合されている事を考えれば混晶では CD が無くなることも予想される。実験の結果 CD 曲線の形は  $\text{Ni}^{2+}$  イオン濃度が変っても変化せず、CD の大きさは  $\text{Ni}^{2+}$  イオン濃度に比例する事ばかりだ。一例として  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$  遷移に対する CD の最大値を図 8 に示す。これ等の実

実験事実から、 $d-d$ 遷移による光学活性は金属イオンに依く局所非対称場によるものである。即ち  $[\phi+i\theta]$  molecule である と結論できるであろう。

#### D. $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

4.8 atomic % 及び 8.4 atomic % の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンをドーピングした  $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  結晶について測定を行った。CD 及び  $\epsilon$  吸収スペクトルを図 9 に示す。CD 値及び  $\epsilon$  吸収係数はいずれも  $\text{Cu}^{2+}$  イオン 100 atomic % 当りの量に換算してある。約  $11850 \text{ cm}^{-1}$  に最大値を持つ  $\epsilon$  の一つの吸収帯は  $^2E \rightarrow ^2T_2$  遷移に帰属され、対応する CD 帯は約  $12150 \text{ cm}^{-1}$  で最大値をとる。実験より求められた一軸性旋光強度及び  $\epsilon$  双極子強度を表 II に示す。

#### E. $\text{Co}^{2+} : \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

10~20 atomic % の  $\text{Co}^{2+}$  イオンをドーピングしたいくつかの  $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  結晶について測定を行った。8,500  $\text{cm}^{-1}$  に最大値を持つ強い CD 帯は、

$8,100\text{ cm}^{-1}$  に位置する  ${}^4A_1 \rightarrow {}^4T_2$  遷移による吸収帯  
 に対応する。約  $20,000\text{ cm}^{-1}$  に位置する  ${}^4A_1 \rightarrow {}^6T_1$   
 遷移による強い吸収帯に対応して、微細構造  
 を持つ弱い CD 帯が観測される。(図 10) 図 11  
 には室温及び液体窒素温度に於ける可視領域の  
 CD 及び吸収スペクトルを示す。CD スペク  
 トルでは八つのピークが観測され、それ等の  
 温度依存性は大きい。二れ等の事実を説明す  
 るためには  ${}^6T_1$  の外に  ${}^4A_2$ ,  ${}^2A_1$ ,  ${}^2T_2$ ,  ${}^2T_1$  励起状態へ  
 の遷移(図 12) 及び基底状態  ${}^4A_1$  及び励起状態  
 ${}^6T_1$  のスピニ軌道相互作用と歪対称場による分  
 裂、更に基底状態の分裂或分の間のボルツマ  
 ン分布を考慮しなければならないであろう。  
 実験より求められた一軸性旋光強度を表 III に  
 示す。

F.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ :  $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ :  $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

異種の金属イオンの CD の相対的な符号を  
 調べるため、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンと  $\text{Co}^{2+}$  イオンあるい  
 は  $\text{Ni}^{2+}$  イオンと  $\text{Co}^{2+}$  イオンを同時にドーピングし



た  $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  結晶の CD を測定した。(図13, 14)  
 全体の CD 曲線は結晶中に含まれた各金属イ  
 オンの CD 曲線の単なる重ね合せとして説明  
 できる。同じ母結晶  $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の結晶場を受  
 けている  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  イオンの主な d-d 遷移  
 に対する CD の符号はすべて等しいという結  
 果が得られた。

#### 4.4 解析

4.3 に述べた実験事実から、鉄族セレン酸  
 塩結晶の d-d 遷移による光学活性は金属イオ  
 ンに依る局所非対称場に帰因するものである  
 事が明らかにされた。この節では実験から求  
 められた  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  イオンのスピン許容  
 d-d 遷移に対する一軸性旋光強度と配位場  
 理論から求めた理論的な旋光強度を比較検討  
 し、CD 帯を生じさせる遷移機構について議  
 論しよう。

A 非対称場  $[C_2]$  に於る一軸性旋光強度

ニニでは  $(3d)^n$  電子系の電子状態を配位子場理論により取扱ひ、 $D_3$  型金属錯体の ORD, CD の解釈に成巧を収めてゐる Shinada<sup>7)</sup> のやり方に従つてスピニ許容 d-d 遷移に対する一軸性旋光強度を求める事にする。既に 4.1 で述べた様に、考察した鉄族セレン酸塩結晶では金属イオンは六つの水分子によりほぼ八面体的に囲まれてあり、 $[M(H_2O)_6]^{2+}$  イオンと水素結合した最近接  $SeO_4^{2-}$  イオンまで考慮するとその site symmetry  $C_2$  に一致する弱い非対称場を受けていると考えられる。ニの非対称場を摂動と考えると中心金属イオンに対するハミルトニアニは次の様になる。

$$H = H_0 + V_g + V_u \quad (4-5)$$

$$V_g = \sum_s v_g(r_s) \quad (4-6a)$$

$$V_u = \sum_s v_u(r_s) \quad (4-6b)$$

ニニで  $H_0$  は立方対称場まで考慮した非摂動ハミルトニアニであり、 $v_g(r_s)$  及び  $v_u(r_s)$  は S

番目の電子の位置  $r_s$  に於る  $C_2$  対称性を持つ振動場のうちパリティ, が偶及び奇の部分を表わす。非対称場  $V_g$  及び  $V_u$  としては  $C_2$  対称性を持つ球函数の三次までのすべてを考慮し、 $O_h$  の既約表現に従う cubic harmonics<sup>26)</sup> で表わすと

$$V_g(r_s) = A_1 r_s^2 t_{25}^{(2)}(\theta_s, \varphi_s) + A_2 r_s^2 e_u^{(2)}(\theta_s, \varphi_s) + A_3 r_s^2 \frac{1}{\sqrt{2}} (t_{23}^{(2)} + t_{27}^{(2)})(\theta_s, \varphi_s) \quad (4-7a)$$

$$V_u(r_s) = B_1 r_s^3 t_{25}^{(3)}(\theta_s, \varphi_s) + B_{21} r_s \frac{1}{\sqrt{2}} (t_{1x}^{(1)} - t_{1y}^{(1)})(\theta_s, \varphi_s) + B_{23} r_s^3 \frac{1}{\sqrt{2}} (t_{1x}^{(3)} - t_{1y}^{(3)})(\theta_s, \varphi_s) + B_3 r_s^3 \frac{1}{\sqrt{2}} (t_{23}^{(3)} + t_{27}^{(3)})(\theta_s, \varphi_s) \quad (4-7b)$$

但しここで  $A_1, A_2, B_1, \dots$  etc は非対称場のパラメターであり、添字 (1), (2), (3) は cubic harmonics の order を指定し、 $(r_s, \theta_s, \varphi_s)$  は位置  $r_s$  の球面極座標である。座標軸は図 4 に示した様に水分子の配位方向に  $x, y, z$  軸をとり、 $C_2$  軸は  $\frac{1}{\sqrt{2}}(x-y)$  方向に一致する。左右両結晶に対して上のハミルトン =  $\mathcal{H}$  が便えるが、 $V_u$  の符号従って  $B$  の符号は両者で逆転する。z 軸と結晶光軸  $Z$  となる角  $\gamma$  が、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の場合のように  $45^\circ$  に近ければ、金属イオンの局所的な対称性を  $D_2$

と近似できるので、 $A_1, A_2 \gg A_3$ ,  $B_1 \gg B_{21}, B_{23}, B_3$ が成立していると考えられる。以下の議論では簡単のため  $A_3, B_{21}, B_{23}, B_3$  の影響を無視したが、これ等の項、あるいは三次よりも高次の項を入れる事によつて得られる結果が本質的に変わるという事はない。

次に旋光強度の計算を行なふ。前章で求めた一軸性旋光強度 (3-19) は、今固定座標  $(\alpha, \beta, \gamma)$  からもう一つの今固定座標  $(x, y, z)$  への座標変換 (表 IV) を行なうと次の様に書き直せる。

$$R_{e \rightarrow f} = \text{Im} \left\{ (P_{x-y})_{ef} (M_{x-y})_{fe} + \cos^2 \psi (P_{x+y})_{ef} (M_{x+y})_{fe} + \sin^2 \psi (P_z)_{ef} (M_z)_{fe} \right. \\ \left. + \cos \psi \sin \psi (P_{x+y})_{ef} (M_z)_{fe} + \cos \psi \sin \psi (P_z)_{ef} (M_{x+y})_{fe} \right\}$$

$$- \pi \sigma_{fe} \text{Re} \left\{ (\cos^2 \psi - \sin^2 \psi) (P_{x-y})_{ef} \left( \frac{Q_3 + Q_4}{\sqrt{2}} \right)_{fe} - \cos \psi \sin \psi (P_{x-y})_{ef} (Q_5)_{fe} \right.$$

$$+ \cos^2 \psi (P_{x+y})_{ef} \left( \frac{Q_3 - Q_4}{\sqrt{2}} \right)_{fe} + \cos \psi \sin \psi (P_z)_{ef} \left( \frac{Q_3 - Q_4}{\sqrt{2}} \right)_{fe}$$

$$+ \sqrt{3} \cos \psi \sin \psi (P_{x-y})_{ef} (Q_6)_{fe} + \cos \psi \sin \psi (P_{x+y})_{ef} (Q_7)_{fe}$$

$$\left. + \sin^2 \psi (P_z)_{ef} (Q_8)_{fe} \right\}$$

(4-8)

但し

$$P_{x+y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_x + P_y), \quad P_{x-y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_x - P_y),$$

$$Q_z = Q_{yz}, \quad Q_y = Q_{zx}, \quad Q_x = Q_{xy},$$

$$Q_u = \frac{2Q_{zz} + Q_{xx} - Q_{yy}}{2\sqrt{3}}, \quad Q_v = \frac{Q_{xx} - Q_{yy}}{2}. \quad (4-9)$$

$O_h$  対称非摂動波動函数を  $|\alpha P \gamma\rangle$ , 但し  $P$  は  $O_h$  群の既約表現,  $\gamma$  はその縮退成分,  $\alpha$  はそれ以外量子数とすると, 二核が非対称場  $C_2$  を受けた時の摂動波動函数  $|\widetilde{\alpha P \gamma}\rangle$  は摂動論により次の様に表わされる。

$$|\widetilde{\alpha P \gamma}\rangle = |\alpha P \gamma\rangle + \sum'_{\alpha_g P_g \gamma_g} A(\alpha P \gamma, \alpha_g P_g \gamma_g) |\alpha_g P_g \gamma_g\rangle + \sum_{\alpha_u P_u \gamma_u} A(\alpha P \gamma, \alpha_u P_u \gamma_u) |\alpha_u P_u \gamma_u\rangle \quad (4-10)$$

$A$  は摂動論で与えられる係数で、今の場合は二次摂動まで考慮する。添字  $g$  及び  $u$  はそれぞれパリティ、偶及び奇の状態を意味する。この摂動波動函数を用い、更に  $E(\alpha_u P_u) - E(\alpha P)$  を  $\alpha_u P_u$  あるいは  $\alpha P$  にかかわらずみな平均値  $\Delta W$  でお

きかえる事ができると近似して、有効電気双極子能率

$$\tilde{P} = -\frac{2}{\Delta W} P V_u \quad (4-11)$$

を導入すると、スピン許容  $d-d$  遷移  $|\alpha_0 P_0 \gamma_0\rangle \rightarrow |\alpha P \gamma\rangle$  に対する旋光強度の一般論は二次摂動までで次の様に与えられる。

$$R_{\lambda\mu, P_0\gamma_0 \rightarrow P\gamma}^I = R_{\lambda\mu, P_0\gamma_0 \rightarrow P\gamma}^I(ED, 1; MD, 0) \quad (4-12a)$$

$$R_{\lambda\mu, P_0\gamma_0 \rightarrow P\gamma}^{II} = R_{\lambda\mu, P_0\gamma_0 \rightarrow P\gamma}^{II}(ED, 2; MD, 0) + R_{\lambda\mu, P_0\gamma_0 \rightarrow P\gamma}^{II}(ED, 1; MD, 1) \quad (4-12b)$$

$$R_{\lambda\mu, P_0\gamma_0 \rightarrow P\gamma}^I(ED, 1; MD, 0) = \text{Im} \{ \langle P_0 \gamma_0 | \tilde{P}_\lambda | P \gamma \rangle \langle P \gamma | M_\mu | P_0 \gamma_0 \rangle \} \quad (4-12c)$$

$$R_{\lambda\mu, P_0\gamma_0 \rightarrow P\gamma}^{II}(ED, 2; MD, 0) = \text{Im} \left\{ \sum_{\tilde{P}\tilde{\gamma}} \frac{\langle P_0 \gamma_0 | V_g | \tilde{P}\tilde{\gamma} \rangle \langle \tilde{P}\tilde{\gamma} | \tilde{P}_\lambda | P \gamma \rangle \langle P \gamma | M_\mu | P_0 \gamma_0 \rangle}{E(P_0) - E(\tilde{P})} + \frac{\langle P_0 \gamma_0 | \tilde{P}_\lambda | P \gamma \rangle \langle P \gamma | V_g | \tilde{P}\tilde{\gamma} \rangle \langle \tilde{P}\tilde{\gamma} | M_\mu | P_0 \gamma_0 \rangle}{E(P) - E(\tilde{P})} \right\} \quad (4-12d)$$

$$R_{\lambda\mu, P_0\gamma_0 \rightarrow P\gamma}^{II}(ED, 1; MD, 1) = \text{Im} \left\{ \sum_{\tilde{P}\tilde{\gamma}} \frac{\langle P_0 \gamma_0 | \tilde{P}_\lambda | P \gamma \rangle \langle P \gamma | M_\mu | \tilde{P}\tilde{\gamma} \rangle \langle \tilde{P}\tilde{\gamma} | V_g | P_0 \gamma_0 \rangle}{E(P_0) - E(\tilde{P})} + \frac{\langle P_0 \gamma_0 | \tilde{P}_\lambda | P \gamma \rangle \langle P \gamma | V_g | \tilde{P}\tilde{\gamma} \rangle \langle \tilde{P}\tilde{\gamma} | M_\mu | P_0 \gamma_0 \rangle}{E(P) - E(\tilde{P})} \right\} \quad (4-12e)$$

但し  $\lambda\mu = \alpha+y, \alpha-y, z$ .



$R_{\lambda\mu, P_0 \rightarrow P_0}^{m+m}(ED, m; MD, n)$  なる表示において、 $m$   
 及び  $n$  はそれぞれ電気双極子及び磁気双極子  
 能率の非対称場  $V_g + V_u$  に対する振動次数を示  
 し、 $m+n$  は得られに旋光強度の全体の振動次  
 数である。EQ 能率が寄与する部分について  
 も  $M_\mu$  を  $\pm \pi \sigma_{fe} Q_{\mu\nu}$  に、 $\text{Im } E R_Q$  にかえるならば  
 (4-12a) ~ (4-12e) 式はそのまま成立つが、二次旋光  
 強度  $R^I(ED, 2; EQ, 0)$  及び  $R^I(ED, 1; EQ, 1)$  は小さいの  
 で以下の取扱いは省略する。<sup>\*</sup>

一次旋光強度  $R^I$  は  $O_h$  d 軌道の  $V_u$  による一  
 次の歪みによる項であり、二次旋光強度  $R^I$   
 は  $V_g$  と  $V_u$  が同時に伴って生じる二次の歪みに  
 よる項である。

B.  $\text{Cu}^{2+} : \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

前節に於て導出した一般的な一軸性旋光強

\*) EQ 許容遷移に於る EQ 遷移能率は MD  
 許容遷移に於る MD 遷移能率の約百分の一に  
 当る。

度の公式を使って、これから鉄族セレン酸塩結晶の種々のスピニ許容  $d-d$  遷移に対する一軸性旋光強度を求め、これを実験データと比較していこう。最初に  $3d$  遷移金属イオンの中では最も簡単な電子構造を持つ  $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$  を取り上げる。

吸収及び CD スペクトルは  ${}^2E(t_2^6e^3) \rightarrow {}^2T_2(t_2^5e^4)$  遷移に対応する  $T_2$  だけの広いバンドから成っている。この遷移は MD 及び EQ のいずれについても零次許容遷移である。従って

$R^{\text{I}}(E_D, 1; MD, 0)$  は  $R^{\text{I}}(E_D, 1; EQ, 0)$  や  $R^{\text{I}}$  よりも大きく、後二者の寄与は一応無視できるであろう。一次の摂動計算の結果を表 V に示す。 $P_1$  は奇摂動場のパラメータ  $B_1$  に比例する定数で

$$P_1 = -\frac{1}{2\Delta W} \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{21}\pi} eB_1 \langle r^4 \rangle \quad (4-13)$$

と定義され、 $\beta$  はボーア磁子である。パラメータ  $B_1$  を非経験的に計算する事は極めておぼろしく、旋光強度を理論だけから求める事は殆ど不可能である。だからここでは  $B_1$  を実験

的なパラメーターとして取扱おう。表Ⅶ及び(4-13)式より旋光強度は左右両結晶に於てその符号を逆転する事が合る。 ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ 遷移に対する全旋光強度  $2\sin^2\psi P_1\beta$  は  $\psi=0$  の時零となる。従って金属イオンの局所対称性が  $D_2$  と近似できるときには、水の配位方向  $z$  軸が結晶光軸  $z_c$  へ傾いてゐる事が  $R_{2E \rightarrow 2T_2}^E(ED, 1; MD, 0) \neq 0$  であるための必要条件となつてゐる。角度  $\psi$  が  $45^\circ$  の時には全旋光強度は  $P_1\beta$  となる。こゝで等方的な旋光強度  $\text{Im}\{(P)_{ef} \cdot (M)_{fe}\}$  を計算すれば  ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$  遷移に対する全旋光強度は零となり、一軸異方性を考慮して初めて全旋光強度  $\neq 0$  となる事に注意しておこう。

### 実験との比較

奇摂動場  $V_u$  のエネルギー  $E(V_u)$  を

$$E(V_u) = \frac{1}{8\pi} \sqrt{\frac{5}{7}} B_1 \langle r^3 \rangle = 192 \text{ cm}^{-1} \quad (4-14)$$

ととる事により実験から求められた旋光強度を再現する事ができるが、この値は  $O_h$  対称場のエネルギー  $10Dq \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$  と比較して大さす

ぎず、適当である。(4-14)を求める際 free の  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  イオンのスペクトルのデータ<sup>20)</sup> から  $\Delta W$  を  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  ととり、これからこの値を使う事にする。一軸性旋光強度(4-8)、ED 及び MD 遷移能率に基づく一軸性双極子強度

$$D_{\text{eff}} = |(P_{xy})_{\text{ef}}|^2 + |\cos\gamma(P_{xy})_{\text{ef}} + \sin\gamma(P_z)_{\text{ef}}|^2 \quad (4-15)$$

及び

$$D_{\text{eff}} = |(M_{xy})_{\text{ef}}|^2 + |\cos\gamma(M_{xy})_{\text{ef}} + \sin\gamma(M_z)_{\text{ef}}|^2 \quad (4-16)$$

更に振動子強度

$$f_{\text{eff}} = \frac{2\pi mc}{e^2 h} \sigma_{\text{fe}} D_{\text{eff}} \quad (4-17)$$

を(4-14)の仮定を用いて計算し表Ⅶに示す。双極子強度の理論値が実験から求められた双極子強度(表Ⅱ)を大巾に下回っている理由としては、理論値を求める際に電子遷移のみを振動と結びつく事によって ED 許容になる機構を全く考慮しないうち、この機構が d-d 遷移に対する双極子強度のかなりの

部分を稼いでいるのに対して、旋光強度に対する奇振動の奇与は大きくないと考えられる。<sup>28)</sup>

上記の考察から  ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$  遷移に対して観測された旋光強度は  $R^I(ED, 1; MD, 0)$  によるものであると結論できるであろう。

### C. $NiSeO_4 \cdot 6H_2O$

==では基底状態  ${}^3A_2$  から励起状態  ${}^3T_2, {}^3T_1, {}^3T_1$  への三つのスピン許容遷移について考察する。(図7) 吸収スペクトルのデータより求められた電子間反発に対するラカ-パラメーター  $B = 901 \text{ cm}^{-1}$  及び  $O_h$  対称場のエネルギー  $Dq = 918 \text{ cm}^{-1}$  を用いて、二つの  ${}^3T_1$  状態に対する配置間相互作用を考えると

$${}^3T_1 = 0.741 {}^3T_1(t_2^5 e^3) - 0.672 {}^3T_1'(t_2^4 e^4) \quad (4-18)$$

$${}^3T_1 = 0.672 {}^3T_1(t_2^5 e^3) + 0.741 {}^3T_1'(t_2^4 e^4)$$

なる波動関数が得られる。一軸性旋光強度の計算値を表VIIIに示す。表VIIに於て  $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$  は基底状態  ${}^3A_2$  と励起状態  ${}^3T_2, {}^3T_1, {}^3T_1$  とのE

エネルギー差を示し、(図15) 又吸収スペクトルのデータより得られた関係式

$$\frac{1}{\Delta_2 - \Delta_1} : \frac{1}{\Delta_3 - \Delta_1} : \frac{1}{\Delta_2} : \frac{1}{\Delta_3} = 1 : 0.370 : 0.424 : 0.246 \quad (4-19)$$

を用い、 $K_1$  及び  $K_2$  は斜方及び正方対称場のパラメーター(図15)であって、それぞれ次の様に定義される。

$$K_1 = \frac{1}{14} \sqrt{\frac{15}{\pi}} A_1 \langle r^2 \rangle \quad (4-20)$$

$$K_2 = \frac{2}{7} \sqrt{\frac{5}{\pi}} A_2 \langle r^2 \rangle$$

ここでは  $K_1$  及び  $K_2$  を  $B_1$  と同様に実験的なパラメーターとして取扱ひ、実験から求められた旋光強度を再現する様に適当に選ぶことにする。又これからは、 $Cu^{2+}$  の場合(4.4B)と同様に  $\gamma$  が  $45^\circ$  であるとして話を進める。

$^3A_2 \rightarrow ^3T_2$  遷移の一次旋光強度は  $R^T(ED, 1; MD, 0)$  によるものであり、 $^3A_2 \rightarrow ^3T_1$ ,  $^3A_2 \rightarrow ^3T_1$  遷移の一次旋光強度は  $R^T(ED, 1; EQ, 0)$  に由来する。これ等



の一次旋光強度の  $R_{^3A_2 \rightarrow ^3T_2}^I(ED, 1; MD, 0) = P_1 \beta$  に対する比 (表 VII 第 = 列) は

$$\langle r^2 \rangle = \langle r \rangle^2 = (0.7 \times 10^{-8})^2$$

なる仮定を用ゐて求めたものである。二二で  $^3A_2 \rightarrow ^3T_1$ ,  $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$  遷移の旋光強度に対する EQ 遷移能率の寄与は  $R_{^3A_2 \rightarrow ^3T_2}^I(ED, 1; MD, 0)$  と異符号である事に注意してあこ。二次旋光強度の符号と大きさは  $K_1$ ,  $K_2$  に依存し、実験データとの比較により初めて決定する事ができる。

理論的考察だけから予言できる事は以下の様にまとめられる。

(i)  $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$  遷移は MD 許容遷移であるから、その旋光強度は他の二遷移と比較してずゝと大きいであろ。

(ii)  $^3A_2 \rightarrow ^3T_1$ ,  $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$  両遷移に対する旋光強度が  $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$  遷移の旋光強度と同符号であるならば、 $R_{^3A_2 \rightarrow ^3T_1}^I(ED, 1; MD, 1)$  が  $R_{^3A_2 \rightarrow ^3T_1}^I(ED, 1; EQ, 0)$  より大きく、かつ  $K_1$ ,  $K_2$  は以下の関係を満す様な定数であろ。

$$1.4K_1 - 0.4K_2 > 0, \quad 0.3K_1 - 0.1K_2 > 0$$

= で又、等方的旋光強度を計算すると二次振動で初めて零でなくなり、三遷移に対する二次旋光強度の和は零となる。これは三遷移に対する旋光強度の符号が同じでそれ等の和は零とはならないという実験事実と相反し、一軸異方性を考慮する事が  $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の CD を説明するためには必須である事が分る。

### 実験との比較

MD 許容  $A_2 \rightarrow E_2$  遷移に対する旋光強度は奇振動場エネルギー  $E(V_u)$  を適当にとることによって説明する事ができる。  $E(V_u)$  を  $165\text{cm}^{-1}$  と仮定して計算した一次旋光強度及び ED による双極子強度をそれぞれ表Ⅳの第一及び四列に示した。二次旋光強度の及ぼす効果について見積るためには、非対称場のパラメーター  $K_1$  及び  $K_2$  について何らかの仮定をしなければならぬ。三遷移に対する旋光強度がみな同符号である実験事実、この節の理論的予言

(ii) のあてはまる事を示している。従、 $^3A_2 \rightarrow ^3T_1$ ,  $^3A_2 \rightarrow ^3T_1$  両遷移について  $R^{\text{II}}(ED, 1; MD, 1)$  と  $R^{\text{I}}(ED, 1; EQ, 0)$  は要符号でかつ  $R^{\text{II}}(ED, 1; MD, 1)$  の方が絶対値が大きいと考えられる。三つのパラメター  $E(V_u)$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  を適当にとる事により  $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ ,  $^3A_2 \rightarrow ^3T_1$  遷移に対する理論的旋光強度と実験値と一致させる事ができる。その様なパラメターの取り方は何通りもあるが、二つの極端な例を次に示す。

$$(i) \quad E(V_u) = 165 \text{ cm}^{-1}, \quad K_1 = 421 \text{ cm}^{-1}, \quad K_2 = 0 \quad (4-21a)$$

$$(ii) \quad E(V_u) = 167 \text{ cm}^{-1}, \quad K_1 = 0, \quad K_2 = -1393 \text{ cm}^{-1} \quad (4-21b)$$

CD のバンド中が約 3,000 ~ 4,000  $\text{cm}^{-1}$  である事を考慮すると (ii) に於ける正対称場による分裂値  $K_2$  は余りに大きすぎる<sup>\*</sup> ので実際は (i) に近い値をとるものと考えられる。

<sup>\*</sup> 非対称場によるバンドの分裂がバンド中にくらべてかなり大きい時には、CD 帯は分裂した各成分に対応する正負の部分に合せてし

まうであらう。この事は例えば  $\text{Cu}^{2+}$  に対する表Ⅴを見れば明らかである。鉄族セレン酸塩結晶の CD では  $\text{Co}^{2+}$  の  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{T}_1$  遷移を除いて一つの遷移に対して一つのバンドが観測されるのでバンドの分裂  $\ll$  バンド中の場合の場合に当てている。

(i) E 級定して計算した、三遷移に対する  $R^{\text{I}}$ ,  $R^{\text{I}} + R^{\text{II}}$  及び MD による双極子強度をそれぞれ表Ⅷの第二三五列に示した。表Ⅷから、EQ の寄与については、 $R_{A_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1}^{\text{I}}(\text{ED}, 1; \text{EQ}, 0)$  と  $R_{A_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1}^{\text{I}}(\text{ED}, 1; \text{EQ}, 0)$  がそれぞれ  $-0.10 R_{A_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1}^{\text{II}}(\text{ED}, 1; \text{MD}, 1)$  と  $-0.73 R_{A_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1}^{\text{II}}(\text{ED}, 1; \text{MD}, 1)$  に相当する事が分る。 ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$  遷移に対する全旋光強度  $R^{\text{I}} + R^{\text{II}}$  は EQ の逆符号の寄与がかなり大きいために、実験値よりもかなり小さくなっている。

次に  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_2$ ,  ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$  遷移に対して、理論的旋光強度と実験値との一致を得る様を別のパラメターの組

$$\text{(iii)} \quad E(V_u) = 182 \text{ cm}^{-1}, K_1 = 741 \text{ cm}^{-1}, K_2 = 0$$

(4-22)

をとるならば、 $R_{\frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2} T_1}^I(ED, 1; EQ, 0)$  と  $R_{\frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2} T_1}^I(ED, 1; EQ, 0)$  はそれぞれ  $-0.06 R_{\frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2} T_1}^I(ED, 1; MD, 1)$  と  $-0.42 R_{\frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2} T_1}^I(ED, 1; MD, 1)$  に相当する。

これ等の事から、零次で EQ 許容、MD 禁制遷移の場合には、一般に EQ の旋光強度への寄与は MD の寄与と同程度あるいは小さいと考えられる。NiSeO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O に於ては  $\frac{3}{2}A_2 \rightarrow \frac{3}{2}T_1$ ,  $\frac{3}{2}A_2 \rightarrow \frac{3}{2}T_1$  両遷移に対して MD の寄与が EQ の寄与より大きいという事が、実験と理論の比較によりここに明らかにされたのである。実験から求められた双極子強度(表 I) と理論値との相違は、理論値を導く際奇振動の影響を無視している事を考慮すれば納得できるものである。

上記の考察により、観測された旋光強度に最も大きな寄与を与える遷移機構を表Ⅱの如く結論する事ができる。

D. Co<sup>2+</sup>: ZnSeO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O

== では基底状態  $\frac{3}{2}T_1$  から励起状態  $\frac{3}{2}T_2$  及び

及び  $4T_1$  への二つのスピン許容遷移について考察する。 $4A_2$  励起状態への遷移は二電子ジャンプの遷移であるので二ニでは考えない。(図12) 吸収スペクトルの実験データから求められたパラメータ  $B = 866 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Dq = 949 \text{ cm}^{-1}$  を使うと、二つの  $4T_1$  状態に対する次の波動関数が得られる。

$$4T_1 = 0.964 \ 4T_1(t_2^5 e^2) - 0.267 \ 4T_1'(t_2^4 e^3)$$

(4-23)

$$4T_1 = 0.267 \ 4T_1(t_2^5 e^2) + 0.964 \ 4T_1'(t_2^4 e^3)$$

これらの状態はスピン軌道相互作用と非対称場によってそれぞれ六つの Kramers = 重項に分裂する。free の  $\text{Co}^{2+}$  イオンの  $4F$  状態に対するスピン軌道結合定数  $\lambda = -180 \text{ cm}^{-1}$  から求めた  $\lambda(4T_1) = 253.6 \text{ cm}^{-1}$  を使って計算した基底状態  $4T_1$  の分裂の様子を計算し図16(a)(b)に示した。この図から合る様に、基底多重項の中で最低エネルギーの Kramers = 重項 (非対称場 = 0 の時に  $4T_1$  の Kramers = 重項に一致する) は第二



励起準位の約  $380\text{ cm}^{-1}$  低エネルギー側に位置するので、 $\epsilon = 2$  では第一近似として遷移はすべて  ${}^4T_1$  状態からおけると仮定する。この結晶の CD 曲線の強い温度依存性を説明するためには、もちろん他の Kramers 三重項からの遷移も考慮しなければならない。基底 Kramers 三重項  ${}^4T_1$  の波動関数は次の様に与えられる。

$$|{}^4T_1, \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |{}^4T_1, a_{\mp}(\pm \frac{3}{2})\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |{}^4T_1, a_0(\pm \frac{1}{2})\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |{}^4T_1, a_{\pm}(\mp \frac{1}{2})\rangle \quad (4-24)$$

$$\text{但し } a_{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (x \pm iy), \quad a_0 = z.$$

今考察する二つの遷移は共に MD 許容遷移であるから、EQ 及び  $R^E$  の寄与は無視してもよいであろう。基底状態  ${}^4T_1$  から  ${}^4T_2$  及び  ${}^4T_1$  多重項の分裂成分への旋光強度の和を表 X の第一列に示す。

### 実験との比較

奇摂動場のエネルギーを

$$E(V_u) = 146\text{ cm}^{-1} \quad (4-25)$$

ととる事により  ${}^4T_1 \rightarrow {}^4T_2$  遷移の旋光強度の理

論値を実験値と一致させる事ができる。この仮定を用いて計算した旋光強度の理論値を表Ⅴの第=列に示した。=で選んだ奇擾動場のエネルギー  $E(V_u)$  は  $\text{Cu}^{2+}$  に対する  $192\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  に対する  $165\text{cm}^{-1}$  と似通っており適当である。しかしながら、MD 許容遷移  $t_1 \rightarrow t_1$  に対する旋光強度の実測値(表Ⅲ)がその理論値と比較してずっと小さいのは何故かという問題は未解決である。この実験と理論の不一致は  $\text{Co}^{2+}$  イオンの基底及び励起多重項の複雑な準位構造を正確に定める事ができないという事にもよっているものと思われる。従って=では、更に双極子強度について議論を進めるという事はしない。

E.  $\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+} : \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+} : \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  同様に  $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  母結晶にドーピングされた二種類のイオンは、そのイオンのまわりの Jahn-Teller 歪みが余り大きくなければ同符号のよく似た大きさの結晶場を受けているものと思われる。

れる。4.4B, C, D に於る理論的考察から、同一の  $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  結晶にドーパされた  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  イオンのスピン許容  $d-d$  遷移の CD の符号はみな等しいと予想される。一方 4.3F に述べた実験事実はこの予想と一致している。

この事は、これまでの一軸性旋光強度の配位子場理論による取扱いが符号の面でも事実を正しく予言しうる事を示している。

#### 4.5 まとめ

鉄族セレン酸塩結晶の自然光学活性の研究の結論及び未解決の問題は以下の様にまとめられる。

- (i) 一連の鉄族セレン酸塩結晶の  $d-d$  遷移による光学活性は、らせん配列した金属イオン同相互作用によって生じた励起子分散の  $q_2$  一次項から生じる  $[\phi + i\theta]_{\text{exciton}}$  に由来するものでなく、金属イオンに依る局所非対称場  $C_2$  によって生じる  $[\phi + i\theta]_{\text{molecule}}$  に由

来するものである。

(ii) 実験旋光強度は配位子場理論に従って振動計算で求めた一軸性旋光強度(3-19)によって大体説明する事ができる。金属イオンが一軸対称に配列している事が、遷移全体の一次旋光強度を零にならない様にしている事が分かった。

(iii) MD 許容遷移  ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ),  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ),  ${}^4T_1 \rightarrow {}^4T_2$ ,  ${}^4T_1 \rightarrow {}^4T_1$  ( $\text{Co}^{2+}$ ) に対する旋光強度は  $R^{\text{I}}(\text{ED}, 1; \text{MD}, 0)$  に基くものである。MD 禁制 EQ 許容遷移  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$ ,  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ) の旋光強度は主に  $R^{\text{I}}(\text{ED}, 1; \text{MD}, 1)$  によって説明でき、 $R^{\text{I}}(\text{ED}, 1; \text{EQ}, 0)$  の寄与は  $R^{\text{I}}(\text{ED}, 1; \text{MD}, 1)$  より小さい。

(iv)  $\text{Co}^{2+} : \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  については多くの問題が未解決で残っている。MD 許容  ${}^4T_1 \rightarrow {}^4T_1$  遷移に対する旋光強度が理論から予想される値の  $\frac{1}{2}$  程度しかない。又 CD スペクトルに現れる可視領域の微細構造は、基底及び励起多重項の準位構造を正確に求める事が

できず、未だ解析できないでいる。ニハ等  
の果は将来解明すべき問題果である。

本研究に於ては主として実験上の困難のため  
に、比較的吸収強度の大きいスピン容量  
d-d 遷移のみを取扱ってきた。ニの実験上の  
困難が取除かれて、極低温に於てスピン禁制  
遷移に相当する尖鋭な CD 線に於る ED, MD,  
EQ 遷移能率の寄与を調べ、CD の事過程を  
追跡する事ができたら、非常に興味深い知見  
が得られるであらう。

§ 5. 励起子分散による旋光能理論の適用例

:  $\text{CsCuCl}_3$  結晶の旋光能に対する理論的予想

第三章に於て、結晶の自然光学活性が

$[\phi + i\theta]_{\text{molecule}}$  と  $[\phi + i\theta]_{\text{exciton}}$  から成る事を示し、

第四章では鉄族セレン酸塩結晶の  $d-d$  遷移に

よる光学活性が  $[\phi + i\theta]_{\text{molecule}}$  でほぼ説明できる

事を明らかにした。この章に於ては励起子分散

による旋光能の理論を具体的に系、 $\text{CsCuCl}_3$

結晶に適用し、励起子分散による旋光能  $[\phi]_{\text{exciton}}$

と分子旋光能  $[\phi]_{\text{molecule}}$  の大きさの order estimation

を行ない、励起子分散による旋光能の観測に

かかる可能性について検討する。 $\text{CsCuCl}_3$  結晶

の電子状態等についての詳細な説明はここでは

は省略し、議論の概要を述べるにとどめた。<sup>29)</sup>

$\text{CsCuCl}_3$  結晶を取上げた理由は、この結晶が

右廻り、左廻り励起子の励起子バンドが  $k=0$

に於て光学軸に沿って有限の傾斜で交叉する

ための群論的要請を満たしており、かつ結晶構

造<sup>30)</sup> や磁気的な性質<sup>31)</sup> から判断して、分子間

相互作用が小さく従って励起子分散も小さい



であらうと予想されるからである。

$\text{CsCuCl}_3$  は空間群  $D_6^3(P6_322)$  あるいは  $D_6^3(P6_522)$  に属する結晶で、銅イオンは二回回転軸上六回らせん軸  $6_1$  からわずか  $0.42\text{\AA}$  離れた位置にあり、銅イオンのまわりの六つの塩素イオンの作る八面体の面を共有する形で  $Z$  軸 ( $6_1$ ) 方向に沿って一次元のらせん鎖を作っている。(図17) 単位胞当り六つの銅イオンがあり、それぞれ  $60^\circ$  ずつ六回らせん軸のまわりに回転した位置に位置している。銅イオンのまわりの塩素イオンの様子を調べてみると、銅と実線でつながれた四つの塩素イオンは約  $2.3\text{\AA}$  の強い結合で結ばれており、実線でつながれた二つの塩素イオンは  $2.78\text{\AA}$  の弱い結合で結ばれている。そこでこの結晶を、第一近似として  $D_{4h}$  対称の square planar complex よりなる一次元鎖の集りと考える。

この結晶に対する Brillouin zone は六角柱になり、その中心を  $\Gamma(0,0,0)$ 、底面の中心を  $Z(0,0,\frac{\pi}{c})$ 、六回軸  $\Gamma Z$  上の任意点を  $\Delta(0,0,k_z)$  と名付け

る。(図18) 光を結晶の六回軸方向に入射させると逆格子空間に於る△軸上の励起子が励起される事になる。

$p$  個のイオンからなる単位胞が  $N$  個集ってできた結晶に対するハミルトニアンを

$$\mathcal{H} = \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{i=0}^{p-1} H_{ni} + \sum_{m_i \neq m_j} H_{m_i, m_j} \quad (5-1)$$

ととり、 $H_{ni}$  の固有状態を組み合せて結晶の基底状態

$$|G\rangle = |g_{00} \cdots g_{0p-1} g_{10} \cdots g_{1p-1} \cdots g_{N-1,0} \cdots g_{N-1,p-1}\rangle \quad (5-2)$$

及び励起状態

$$|\varphi_{ni}\rangle = |g_{00} \cdots g_{0p-1} g_{10} \cdots g_{1p-1} \cdots g_{ni} \cdots g_{N-1,p-1}\rangle \quad (5-3)$$

を作る。 $g_{ni}$  及び  $\varphi_{ni}$  は基底及び励起状態の波動函数であって、銅イオンの site symmetry  $C_2$  の既約表現  $A$  あるいは  $B$  のいずれかに従う。

(表Ⅹ) 次に単位胞中の一種の site 上のみ励起が移動する様な波動函数

$$|k, i\rangle = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{-ikTn} |\varphi_{ni}\rangle \quad (5-4)$$

を作つておく。

$\Delta$  軸上の  $k = (0, 0, k_z)$  に対する励起子波動函数は、 $\Delta$  軸上の既約表現(表ⅩⅡ)に従う様な one site exciton wavefunctions (5-4) の一次結合として次の様に与えられる。

$$\Delta_1: k_z \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ |k_z, 0\rangle + e^{-i\frac{k_z T}{6}} |k_z, 1\rangle + e^{-2i\frac{k_z T}{6}} |k_z, 2\rangle + e^{-3i\frac{k_z T}{6}} |k_z, 3\rangle + e^{-4i\frac{k_z T}{6}} |k_z, 4\rangle + e^{-5i\frac{k_z T}{6}} |k_z, 5\rangle \right\}$$

$$\Delta_2: k_z \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ |k_z, 0\rangle + e^{-i\frac{4\pi + k_z T}{6}} |k_z, 1\rangle + e^{-2i\frac{4\pi + k_z T}{6}} |k_z, 2\rangle + e^{-3i\frac{4\pi + k_z T}{6}} |k_z, 3\rangle + e^{-4i\frac{4\pi + k_z T}{6}} |k_z, 4\rangle + e^{-5i\frac{4\pi + k_z T}{6}} |k_z, 5\rangle \right\}$$

$$\Delta_3: k_z \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ |k_z, 0\rangle + e^{-i\frac{2\pi + k_z T}{6}} |k_z, 1\rangle + e^{-2i\frac{2\pi + k_z T}{6}} |k_z, 2\rangle + e^{-3i\frac{2\pi + k_z T}{6}} |k_z, 3\rangle + e^{-4i\frac{2\pi + k_z T}{6}} |k_z, 4\rangle + e^{-5i\frac{2\pi + k_z T}{6}} |k_z, 5\rangle \right\}$$

$$\Delta_4: k_z \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ |k_z, 0\rangle - e^{-i\frac{k_z T}{6}} |k_z, 1\rangle + e^{-2i\frac{k_z T}{6}} |k_z, 2\rangle - e^{-3i\frac{k_z T}{6}} |k_z, 3\rangle + e^{-4i\frac{k_z T}{6}} |k_z, 4\rangle - e^{-5i\frac{k_z T}{6}} |k_z, 5\rangle \right\}$$

$$\Delta_5: k_z \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ |k_z, 0\rangle + e^{-i\frac{2\pi + k_z T}{6}} |k_z, 1\rangle + e^{-2i\frac{2\pi + k_z T}{6}} |k_z, 2\rangle + e^{-3i\frac{2\pi + k_z T}{6}} |k_z, 3\rangle + e^{-4i\frac{2\pi + k_z T}{6}} |k_z, 4\rangle + e^{-5i\frac{2\pi + k_z T}{6}} |k_z, 5\rangle \right\}$$

$$\Delta_6: k_z \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ |k_z, 0\rangle + e^{-i\frac{-2\pi + k_z T}{6}} |k_z, 1\rangle + e^{-2i\frac{-2\pi + k_z T}{6}} |k_z, 2\rangle + e^{-3i\frac{-2\pi + k_z T}{6}} |k_z, 3\rangle + e^{-4i\frac{-2\pi + k_z T}{6}} |k_z, 4\rangle + e^{-5i\frac{-2\pi + k_z T}{6}} |k_z, 5\rangle \right\}$$

(5-5)

これ等の波動函数を使い、一次元鎖内で隣り合う銅イオン同志のみが相互作用しあうという最も簡単なモデルで励起子分散を計算し

た結果を図19に示す。 $\Gamma_1 \sim \Gamma_6, \Delta_1 \sim \Delta_6$  はそれぞれ Brillouin zone の  $\Gamma$  点及び  $\Delta$  軸上の既約表現である。二れ等の励起子のうち ED で許されるのは、電場ベクトル  $E \parallel Z$  の場合は  $\Gamma_2$  励起子であり、 $Z$  方向に進行する光によつて励起されるのは  $\Gamma$  点では縮退していた  $\Gamma_5$  から分裂した右廻り励起子  $\Delta_6$  及び左廻り励起子  $\Delta_5$  である。(5-5) 式から分る様に、二れ等の右廻り、左廻り両励起子は、 $\Gamma$  点では、隣り合う分子の励起の位相がちょうど  $\pi$  のビッチ角と同じ  $\pm 60^\circ$  おつた励起子に対応している。縦軸の  $E_0$  は一分子励起エネルギーで、 $V_1$  は隣り合った分子同志の分子間励起移動エネルギー

$$V_1 = \langle \varphi_{n,i} | \mathcal{H} | \varphi_{n,i+1} \rangle \quad (5-6)$$

であるが、二れは  $E \parallel Z$  と  $E \perp Z$  で励起される励起子 ( $\Gamma_2$  及び  $\Gamma_5$ ) の間のエネルギー差 (Davydov 分裂) に等しくなっている。

二の様なモデルを使うと  $\text{CsCuCl}_3$  結晶の  $[\phi]_{\text{exciton}}$  と  $[\phi]_{\text{molecule}}$  の比は

$$\frac{[\phi]_{\text{exciton}}}{[\phi]_{\text{molecule}}} = \sqrt{3} \times \tau \times \frac{V_1}{ch} \times \frac{\langle P \rangle}{\langle M \rangle} \quad (5-7)$$

となる。  $\tau$  は乙軸方向の格子定数  $18 \times 10^{-8} \text{ cm}$  であり、  $V_1/ch$  は励起移動エネルギーと波数単位で与えている。

次に  $\text{CsCuCl}_3$  の銅イオンがまわりの四つの塩素イオンと square planer complex を作っていると考え、具体的な遷移を考えてみよう。中心金属の軌道 (metal orbital) と塩素の軌道 (ligand orbital) で分子軌道 (molecular orbital) を作ると<sup>22)</sup> 図 20 に於て  $b_{2g}(\pi^*)[d_{xy}]$  軌道まで電子びっまっており、  $b_{1g}(\sigma^*)[d_{x^2-y^2}]$  に一つ空軌道がある。最も低エネルギー側に現れる ED 許容の charge transfer band である塩素の  $e_u(\pi^b)$  軌道から銅の  $b_{1g}(\sigma^*)[d_{x^2-y^2}]$  軌道への遷移を取上げよう。この遷移は  $D_{4h}$  対称では MD 禁制遷移であるが、銅イオンの site symmetry は厳密には  $C_2$  であり、非対称端  $C_2$  による  $e_g(\pi^b)$  軌道、  $b_{2g}(\pi^b)$  軌道との混り合いを通じて MD にういてもらわずかに許されると考えられる。(図 20) 従ってこの遷移に対する ED

と MD の遷移モーメントの比は、いずれに  
いても完全に許され場合の相対比  $10^3$  に非  
対称場  $C_2$  による混り合いの係数の逆数  $\varepsilon$  か  
けにもの、即ち

$$\frac{\langle P \rangle}{\langle M \rangle} = 10^3 \times \left[ \frac{\langle e_g(\pi^b) | V_{\text{odd}}[C_2] | e_u(\pi^b) \rangle}{E(e_g(\pi^b)) - E(e_u(\pi^b))} \right]^{-1}$$

$$\text{or } 10^3 \times \left[ \frac{\langle b_{2g}(\pi^b) | V_{\text{odd}}[C_2] | e_u(\pi^b) \rangle}{E(b_{2g}(\pi^b)) - E(e_u(\pi^b))} \right]^{-1} \quad (5-8)$$

になる。分母に現れる軌道エネルギーの差は、  
square planer metal complexes の分子軌道の計算<sup>33)</sup> を  
参考にして  $5000 \text{ cm}^{-1}$  程度と見積り、非対称場  $C_2$   
 $\varepsilon$  約  $250 \text{ cm}^{-1}$  とすると

$$\frac{\langle P \rangle}{\langle M \rangle} \approx 2 \times 10^4 \quad (5-9)$$

程度となる。

次にこの遷移に対する励起移動エネルギー  
 $V_1$  と見積るため、第一に  $\gamma$ - $\rho$  の相互作用を  
直接計算した。積分の評価は実 Slater 軌道の多  
中心反発積分と Composite Gauss 型軌道の積分と  
12 近似的に評価する方法に依った。  $e_u(\pi^b) \rightarrow$



$\text{big}(0^*)[d_{x^2-y^2}]$  遷移に対する励起移動エネルギーの積分(5-6)は、隣り合う二つの銅イオン  $\text{Cu}1$ ,  $\text{Cu}2$ , の  $3d_{x^2-y^2}$  軌道とその間の塩素イオン  $\text{Cl}$  の  $3p$  軌道の二重積分に帰着する。先ず、図21(a)に於て実線で示した  $\text{Cu}1$  の  $3d_{x^2-y^2}$  軌道と  $\text{Cl}$  の  $3p_x$  軌道の重なりと、斜線を施した  $\text{Cu}2$  の  $3d_{x^2-y^2}$  軌道と  $\text{Cl}$  の  $3p_y$  軌道の重なりとの間の二重積分から  $V_1$  を見積ると

$$V_1 = \left(\frac{1}{2}\right)^2 \int 3d_{x^2-y^2, \text{Cu}1}(r_1) 3p_{y, \text{Cl}}(r_2) \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} 3p_{x, \text{Cl}}(r_1) 3d_{x^2-y^2, \text{Cu}2}(r_2) dr_1 dr_2$$

$$= 2.7 \text{ cm}^{-1} \quad (5-10)$$

とな、 $E$ 。次に、実際には銅イオンの  $3d$  軌道に塩素イオンの  $3p$  軌道が共有結合によって混り合、ていゝ事を考慮して<sup>32)</sup>、その混り合いの係数を0.2程度と仮定し、図21(b)の様に塩素イオンの  $3p$  軌道の二中心反接積分から  $V_1$  を見積ると

$$V_1 = (0.2)^2 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 \times \int 3p_{x, \text{Cl}}(r_1) 3p_{y, \text{Cl}}(r_2) \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} 3p_{x, \text{Cl}}(r_1) 3p_{y, \text{Cl}}(r_2) dr_1 dr_2$$

$$= 1,100 \text{ cm}^{-1} \quad (5-10)'$$

となった。

第二の方法として、励起移動が主に双極子-双極子相互作用によつておこることを考えて  $V_1$  を見積った。 $e_u(\pi^b) \rightarrow b_{1g}(\sigma^*) [dx^2-y^2]$  遷移に対する遷移能率をいくつかの square planer 型金属錯体の実験値及び理論値<sup>32)</sup>を参考に、大体  $ea_0$  ( $a_0$  はボーン半径) 程度、振動子強度に、約 0.1 と仮定すると、隣り合う分子間の双極子-双極子相互作用エネルギーは

$$V_1 = \frac{(ea_0)^2}{(3.06 \times 10^{-8})^3} \approx 1,100 \text{ cm}^{-1} \quad (5-11)$$

となる。

これ等の考察 (5-10) (5-11) から、今考えている  $e_u(\pi^b) \rightarrow b_{1g}(\sigma^*) [dx^2-y^2]$  遷移に対する励起移動エネルギーとして

$$V_1 \approx 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad (5-12)$$

程度を期待できると考えた。

非常に粗いものではあるが、charge transfer band  $e_u(\pi^b) \rightarrow b_{1g}(\sigma^*) [dx^2-y^2]$  の  $\langle P \rangle / \langle M \rangle$  及び  $V_1$  に対

する order estimation (5-9)(5-12) を使って (5-7) 式より  $[\phi]_{\text{exciton}}/[\phi]_{\text{molecule}}$  を評価すると、励起子分散による旋光能は分子旋光能の7倍程度にも達するのではないかと予想される。従って  $[\phi]_{\text{exciton}}$  は worst case でも少なくとも観測可能であろうと考えられる。

今まで考察してきた  $\text{C}_5\text{CuCl}_3$  結晶、又その他の結晶に於て、励起子分散によつて旋光能が生じる事を実際に確かめ、その機構について更に詳しい情報を得る事が今後の課題であろう。

§ 6. あわりに

結晶の自然光学活性の研究は、日本では強誘電体の旋光能の研究を除いては皆無、世界でも系統的な研究は殆どなされていない状況で、序論でも述べた様に旋光能の理論は種々雑多であるが古典論の域を脱していなかった。従って筆者の研究の過程では実験的困難と共に大きな理論的困難にもぶつかった。最初に配位子場理論によつてその遷移の性格がよく分つてゐる一連の鉄族セレン酸塩結晶の  $d-d$  遷移による ORD, CD を調べ、局在した  $d$  電子系が歪んだ結晶場と受ける事によつて生じる典型的な一分子型の光学活性である事を明らかにした。他方らせん配列した分子間の相互作用による旋光能の量子論的な定式化の方法を模索し、光学活性は誘電率テンソル  $\epsilon(\omega, \theta)$  の  $\theta$  一次項から生じるとする Landau 等の現象論と久保の線型応答理論より一分子型旋光能と励起子分散による旋光能の公式を導出した。今後は第一に、例えば  $Mn^{2+}; ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$  のス

ピン禁制純電子遷移の室温から液体ヘリウム  
温度に於る CD を測定する事により一分子型  
旋光能の素過程(電気双極子能率と磁気双極  
子、電気四重極子能率が同時に寄与する効果)  
を追跡し、その成因を調べたい。

第二に、励起子分散が大きく振動子強度も  
大きい光学活性結晶の電子遷移に対する ORD,  
CD の波長依存性を調べて、励起子分散によ  
って旋光能が生じる事を実際に確かめたい。

更に、励起子分散はネール以下では磁気  
空間群の対称性を反映するはずであり、また  
励起移動のメカニズムも磁気秩序状態と密接  
に関係するから、磁気秩序状態に於る自然光  
学活性の問題についても興味を持って取組み  
たい。

## 謝 辞

本研究の遂行には、終始は川郁二先生の御指導と御激励をいただき、此事を深く感謝致します。理論面では村尾剛先生に御指導御教示をいただいた。

旋光分散、円偏光二色性測定実験は、京大工学部合成化学研究室の装置を使って行われたものであり、特に松浦輝男先生、中島路可先生にはお世話になり、に。又赤外部の円偏光二色性測定に関しては京大教養小山隆三先生のお世話になり、吸収スペクトルの測定に関しては京大理学部中井研の装置を使わせていただいた。理論的解釈については東大物性研菅野暁先生、電気通信大品田正樹先生、近畿大学安藤利彦先生には非常に有益な討論及び御教示を与えていただいた。

本研究の遂行には阪敏朗先生、小林はな子先生、上坂保太郎氏、腰塚直己氏、玉谷正昭氏をはじめ辻川研の方々の多大の御指導御協力をいただいた。以上の方々に深い感謝の意



を表したい。

## 文 献

- 1) A. J. Fresnel : *Ann. Chim. Phys.* 28 (1925) 147.
- 2) J. B. Biot : *Bull. soc. philomath.* (1815) 190.
- 3) L. Rosenfeld : *Z. Phys.* 52 (1928) 161.
- 4) E. U. Condon : *Rev. mod. Phys.* 9 (1937) 432.
- 5) W. Moffitt : *J. chem. Phys.* 25 (1956) 1189.
- 6) S. Sugano : *J. chem. Phys.* 33 (1960) 1883  
N. K. Hamer : *Mol. Phys.* 5 (1962) 339.
- 7) M. Shinada : *J. Phys. Soc. Japan* 19 (1964) 1607.
- 8) H. Eyring, J. Walter and G. E. Kimball : *Quantum Chemistry*  
(New York: Wiley, 1949)
- 9) L. D. Landau and E. M. Lifshitz : *Electrodynamics of Continuous Media* (Pergamon Press, Oxford, 1960) p. 337.
- 10) V. M. Agranovich and V. L. Ginzburg : *Spatial Dispersion in Crystal Optics and the Theory of Excitons* (Interscience Publishers a division of John Wiley & Sons, London, 1966)
- 11) M. Born : *Optik* (Springer Verlag, Berlin 1933) §84.  
C. W. Oseen : *Ann. Physik* 48 (1915) 1.  
S. Chandrasekhar : *Proc. Roy. Soc. A* 259 (1961) 531.
- 12) W. Moffitt : *J. chem. Phys.* 25 (1956) 467.

- 13) T. Andō : Progr. theor. Phys. 40 (1968) 471.
- 14) V.A. Kizel, Yu. I. Krasilov and V. N. Shamraev : Optics and Spectrosc. 17 (1964) 470.
- 15) V.A. Kizel, Yu. I. Krasilov and V. N. Shamraev : Optics and Spectrosc. 18 (1965) 62.
- 16) N. K. Chaudhuri and M. A. El-Sayed : J. chem. Phys. 47 (1967) 1133.
- 17) J. M. Blatt and T. Matsubara : Progr. theor. Phys. 21 (1959) 696.
- 18) R. Kubo : J. Phys. Soc. Japan 12 (1957) 570.  
S. Nakajima : Proc. Phys. Soc. A 69 (1956) 441.
- 19) I. M. Boswarva, R. E. Howard and A. B. Lidiard : Proc. Roy. Soc. 269 (1962) 125.  
J. Halpern, B. Lax and Y. Nishina : Phys. Rev. 134 (1964) A140.  
T. Murao and A. Ebina : J. Phys. Soc. Japan 20 (1965) 997.
- 20) J. R. Macdonald and M. K. Brachman : Rev. mod. Phys. 28 (1956) 393.  
W. Moffitt and A. Moscovitz : J. chem. Phys. 30 (1959) 648.
- 21) L. R. Ingersoll, P. Rudnick, F. G. Slack and N. Underwood :  
Phys. Rev. 57 (1940) 1145.  
P. Rudnick and L. R. Ingersoll : J. Opt. Soc. Amer. 32 (1942) 622.
- 22) P. L. Meredith and R. A. Palmer : Chem. Commun. 1969 1337.
- 23) R. Grinter, M. J. Harding and S. F. Mason : J. Chem. Soc. A 1970 667.

- 24) C.A. Beevers and H. Lipson : Z. Krist. 83 (1932) 123.
- 25) B.H. O'Connor and D.H. Dale : Acta Cryst. 21 (1966) 705.
- 26) 上村 洸, 菅野 暁, 田辺 行人 : 配位子場理論とその応用 (裳華房, 東京, 1969) p.173.
- 27) C.E. Moore : Atomic Energy Levels (Circular of National Bureau of Standards 467, 1952) vol II.
- 28) C. J. Ballhausen : Introduction to Ligand Field Theory (McGraw-Hill, New York, 1962) p. 216.
- 29) 加藤 聡子, 村尾 剛 : 日本物理学会第26回年会 (1971年秋) 講演予稿集
- 加藤 聡子, 比川 郁二 : 分子構造総合討論会 1971年 講演予稿集
- 30) A.F. Wells : J. Chem. Soc. (1947) 1662.
- A.W. Schleuter, R.A. Jacobson and R.E. Rundle : Inorg. Chem. 5 (1966) 277.
- 31) H. Rinneberg, H. Haas and H. Hartmann : J. chem. Phys. 50 (1969) 3064.
- N. Achiwa : J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 561.
- 32) H. B. Gray and C. J. Ballhausen : J. Amer. Chem. Soc. 85 (1963) 260.

33) P. Ros and G. C. A. Schuit : *Theoret. chim. Acta* 4 (1966) 1, 13.

H. Basch and H. B. Gray : *Inorg. Chem.* 6 (1967) 365.

F. A. Cotton and C. B. Harris : *Inorg. Chem.* 6 (1967) 369.

表I.  $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の一軸性旋光強度(R) 及  $\text{C}''$  双極子強度(D) の実測値。単位は  $10^{-40}$  c.g.s. である。( )内の値は各双極子強度に対応する振動子強度である。

transition	R ( $10^{-40}$ c.g.s. )		D ( $10^{-40}$ c.g.s. )	
	300°K	70°K	300°K	70°K
${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_2$	1.88		32.3 ( $2.0 \times 10^{-5}$ )	28.3 ( $1.7 \times 10^{-5}$ )
${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$	0.171		28.3 ( $3.0 \times 10^{-5}$ )	23.1 ( $2.5 \times 10^{-5}$ )
${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_1$	0.042	0.037	29.6 ( $5.4 \times 10^{-5}$ )	20.3 ( $3.7 \times 10^{-5}$ )

表II.  $\text{Cu}^{2+}:\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の一軸性旋光強度( $R$ ) 及び  
 双極子強度( $D$ ) の実測値。単位は  $10^{-40}$  c.g.s. で  
 ある。( )内の値は各双極子強度に対応する  
 振動子強度である。

transition	$R$ ( $10^{-40}$ c.g.s. )	$D$ ( $10^{-40}$ c.g.s. )
${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{T}_2$	2.45	99.3 ( $8.3 \times 10^{-5}$ )



表Ⅲ.  $\text{Co}^{2+}:\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の一軸性旋光強度( $R$ )及び  
 磁極子強度( $D$ )の実測値。単位は  $10^{-40}$  c.g.s.  
 である。( )内の値は各磁極子強度に対応  
 する振動子強度である。

transition	$R$ ( $10^{-40}$ c.g.s.)	$D$ ( $10^{-40}$ c.g.s.)
${}^4\text{aT}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$	0.98	31.1 ( $1.8 \times 10^{-5}$ )
${}^4\text{aT}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$	0.065	52.7 ( $7.5 \times 10^{-5}$ )

表IV. 二つの分子固定座標 ( $\alpha \beta \gamma$ ) と ( $x y z$ ) の間の座標変換. 但し  $\gamma$  は  $z$  軸と結晶光軸  $z$  との間の角度である。

	$\frac{1}{\sqrt{2}}(x+y)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(-x+y)$	$z$
$\alpha$	$\cos \gamma$	$0$	$\sin \gamma$
$\beta$	$0$	$1$	$0$
$\gamma$	$-\sin \gamma$	$0$	$\cos \gamma$

表Ⅶ.  $\text{Cu}^{2+}:\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の一軸性旋光強度  
の計算値.

transition	$R^I$
${}^2E_v \rightarrow {}^2T_2 \frac{1}{\sqrt{2}}(3+\eta)$	$-2\cos^2\psi_{P_1}\beta$
${}^2E_v \rightarrow {}^2T_2 \frac{1}{\sqrt{2}}(3-\eta)$	$2P_1\beta$
total	$2\sin^2\psi_{P_1}\beta$

表Ⅶ.  $\text{Cu}^{2+}:\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の一軸性旋光強度( $R$ )及び双極子強度( $D$ )の計算値。奇摂動場のエネルギーを  $E(V_u) = 192\text{cm}^{-1}$  と仮定して計算した理論値も  $10^{-40}\text{c.g.s.}$  単位で示す。( )内の値は振動子強度である。

transition	R		D				
	$R^I$	$R^I(10^{-40}\text{c.g.s.})$	D		$D(10^{-40}\text{c.g.s.})$		
			ED	MD	ED	MD	sum
${}^2E \rightarrow {}^2T_2$	$P_1\beta$	2.45	$6P_1^2$	$8\beta^2$	41.9 ( $3.5 \times 10^{-5}$ )	6.9 ( $0.6 \times 10^{-5}$ )	48.8 ( $4.1 \times 10^{-5}$ )

表Ⅶ.  $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の一軸性旋光強度の計算値。

transition	$R^I$	$R^I / P_1 \beta$	$R^{II}$
${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$	$P_1 \beta$	1	$(-1.7 + 0.5 \frac{K_2}{K_1} \frac{K_1}{\Delta_2 - \Delta_1}) \cdot P_1 \beta$
${}^3A_2 \rightarrow {}^3aT_1$	$-0.55 P_1 \frac{\pi}{17} \Delta_e \langle r^2 \rangle$	-0.009	$(1.4 - 0.4 \frac{K_2}{K_1} \frac{K_1}{\Delta_2 - \Delta_1}) \cdot P_1 \beta$
${}^3A_2 \rightarrow {}^3bT_1$	$-0.45 P_1 \frac{\pi}{17} \Delta_e \langle r^2 \rangle$	-0.013	$(0.3 - 0.1 \frac{K_2}{K_1} \frac{K_1}{\Delta_2 - \Delta_1}) \cdot P_1 \beta$

表Ⅶ.  $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の一軸性旋光強度( $R$ )及び77極子強度( $D$ )の理論値。理論値は仮定(i)  $E(V_u) = 165\text{cm}^{-1}$ ,  $K_1 = 421\text{cm}^{-1}$ ,  $K_2 = 0$  を使って計算され  $10^{-40}\text{c.g.s.}$ 単位で示されている。( )内の値は振動子強度である。

transition	$R(10^{-40}\text{c.g.s.})$			$D(10^{-40}\text{c.g.s.})$		
	$R^{\text{I}}$	$R^{\text{II}}$	sum	$ED(V_u)$	$MD$	sum
${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$	2.106	-0.226	1.88	7.7 ( $0.5 \times 10^{-5}$ )	6.9 ( $0.4 \times 10^{-5}$ )	14.6 ( $0.9 \times 10^{-5}$ )
${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$	-0.019	0.190	0.171	12.8 ( $1.4 \times 10^{-5}$ )	0.01 ( $0.001 \times 10^{-5}$ )	12.8 ( $1.4 \times 10^{-5}$ )
${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$	-0.027	0.037	0.010	10.4 ( $1.9 \times 10^{-5}$ )	0.00 ( $0.000 \times 10^{-5}$ )	10.4 ( $1.9 \times 10^{-5}$ )

表Ⅹ.  $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の実測旋光強度に最も大きな寄与を与える遷移機構。I, II 及び 1, 2 は非対称場  $V_g + V_u$  に対する擾動次数を示す。

transition	transition mechanism
${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_2$	$\text{R}^{\text{I}} (\text{ED}, 1; \text{MD}, 0)$
${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{aT}_1$	$\text{R}^{\text{II}} (\text{ED}, 1; \text{MD}, 1)$
${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{bT}_1$	$\text{R}^{\text{II}} (\text{ED}, 1; \text{MD}, 1)$



表Ⅴ.  $\text{Co}^{2+} : \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の一軸性旋光強度 ( $R$ ) の計算値。  
 奇摂動場のエネルギーを  $E(V_u) = 146 \text{ cm}^{-1}$  と仮定  
 して計算し、理論値も  $10^{-40} \text{ c.g.s.}$  単位で示す。

transition	R	
	$R^I$	$R^I (10^{-40} \text{ c.g.s.})$
$ ^4T_1 \Gamma_6\rangle \rightarrow  ^4T_2\rangle$	$0.53P_1\beta$	0.98
$ ^4T_1 \Gamma_6\rangle \rightarrow  ^4T_1\rangle$	$0.08P_1\beta$	0.15

表Ⅺ  $C_2$  群の既約表現とその指標

	$E$	$C_2$	Bases
A	1	1	$Z, L_z$
B	1	-1	$X, Y, L_x, L_y$

表Ⅷ.  $\text{CsCuCl}_3$  結晶( $D_6^2$ ) の  $\Delta$  軸における既約表現とその指標。

	$\{E 0\}$	$\{C_6 \frac{\pi}{6}\}$	$\{C_3 \frac{\pi}{3}\}$	$\{C_2 \frac{\pi}{2}\}$	$\{C_3^{-1} -\frac{\pi}{3}\}$	$\{C_6^{-1} -\frac{\pi}{6}\}$	Bases
$\Delta_1$	1	$\delta$	$\delta^2$	$\delta^3$	$\delta^4$	$\delta^5$	$Ze^{-ik_z Z}$
$\Delta_2$	1	$\omega^* \delta$	$\omega^* \delta^2$	$\omega^* \delta^3$	$\omega^* \delta^4$	$\omega^* \delta^5$	
$\Delta_3$	1	$\omega^2 \delta$	$\omega^2 \delta^2$	$\omega^2 \delta^3$	$\omega^2 \delta^4$	$\omega^2 \delta^5$	
$\Delta_4$	1	$-\delta$	$\delta^2$	$-\delta^3$	$\delta^4$	$-\delta^5$	
$\Delta_5$	1	$\omega \delta$	$\omega^2 \delta^2$	$\omega^3 \delta^3$	$\omega^2 \delta^4$	$\omega^5 \delta^5$	$(X-iY)e^{-ik_z Z}$
$\Delta_6$	1	$\omega^* \delta$	$\omega^* \delta^2$	$\omega^* \delta^3$	$\omega^* \delta^4$	$\omega^* \delta^5$	$(X+iY)e^{-ik_z Z}$

$$\omega = e^{i\frac{2\pi}{6}}, \quad \delta = e^{ik_z \frac{c}{6}}$$

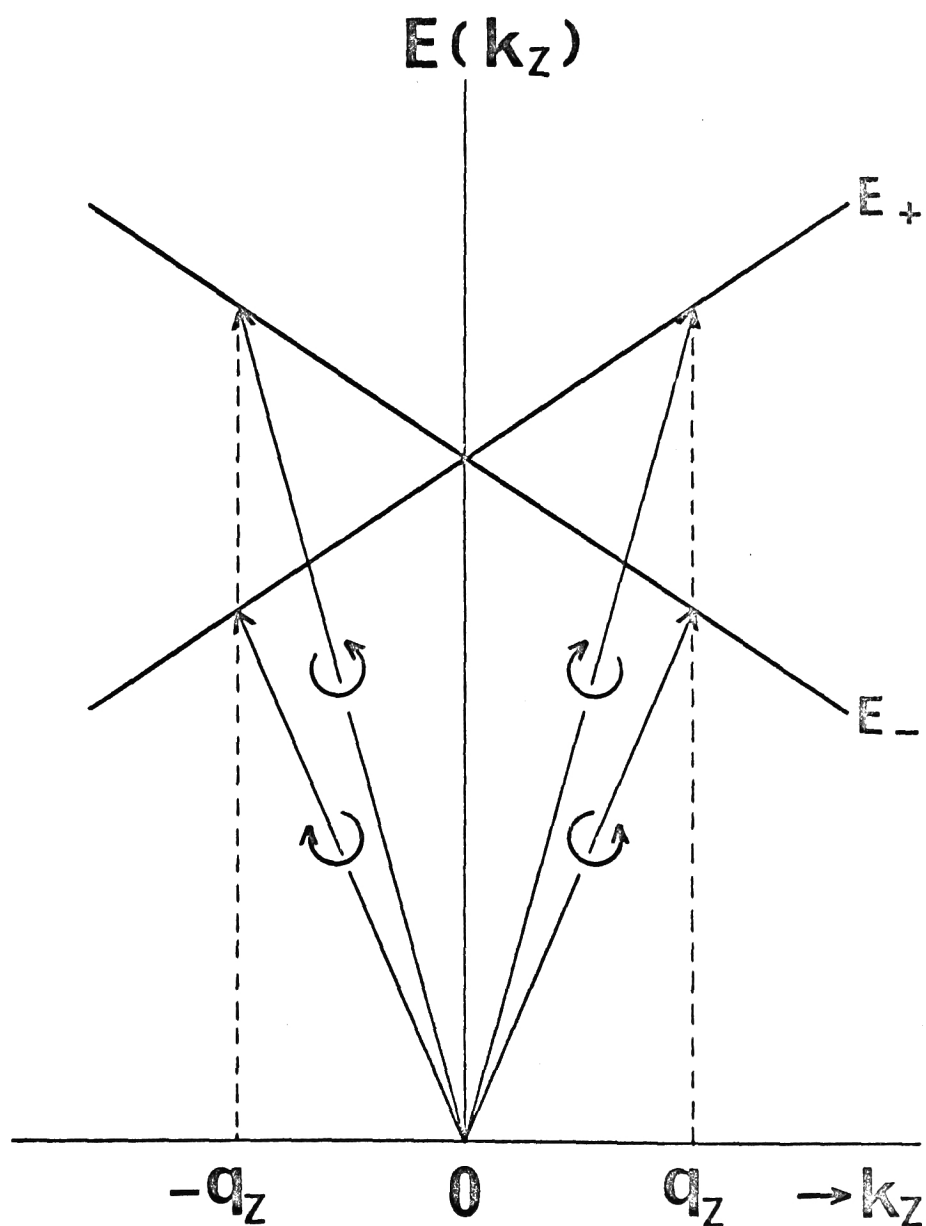


図1 光学活性をひきおこす励起子バンド。  
 右廻り励起子( $E_+(k_z)$ ), 左廻り励起子( $E_-(k_z)$ )  
 が  $k=0$  で  $k_z$  に関して一次の傾斜で交叉している。  
 波数ベクトル  $q_z$  の右廻り、左廻り円偏光によって  
 励起される4つの状態を矢印で示した。

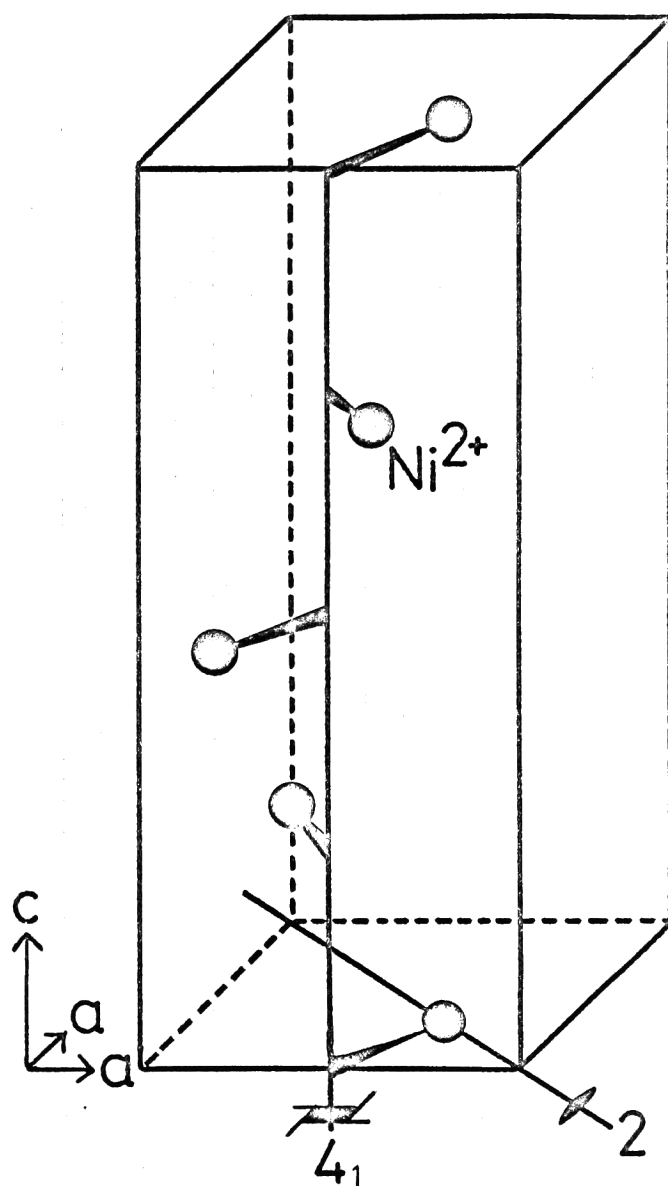


図 2.  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の  $\text{Ni}^{2+}$  イオンのらせん配列。  
 単位胞当り 4 つの  $\text{Ni}^{2+}$  イオンが 4 回らせん  
 軸  $4_1$  のまわりにらせん的に配列している。

(100)

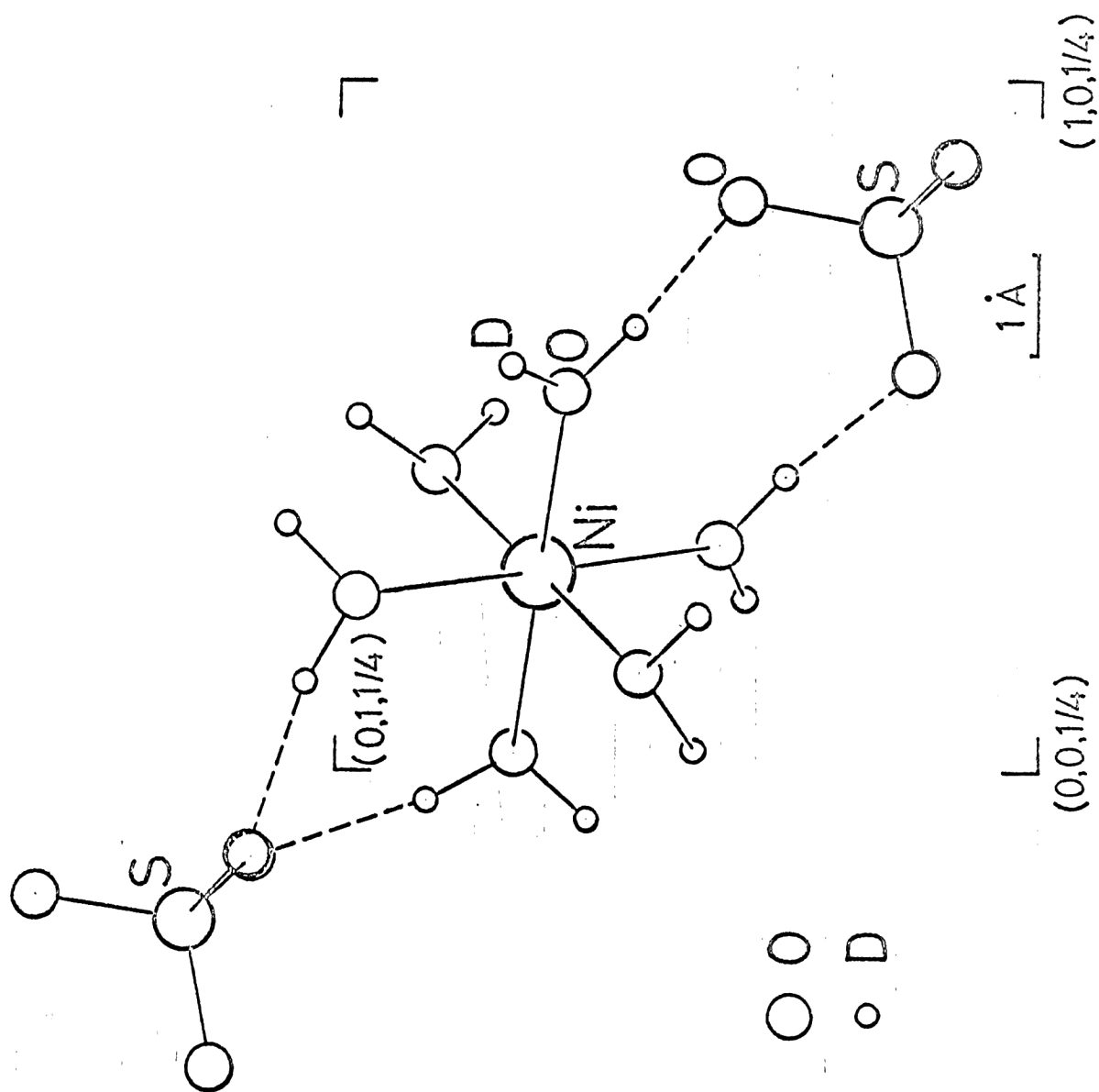


図3 中性子線回折による  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  の  $Z = \frac{1}{4}$  面の光學軸 Z 方向からの投影図<sup>25)</sup>。層内の水素結合は破線で示されている。

(101)

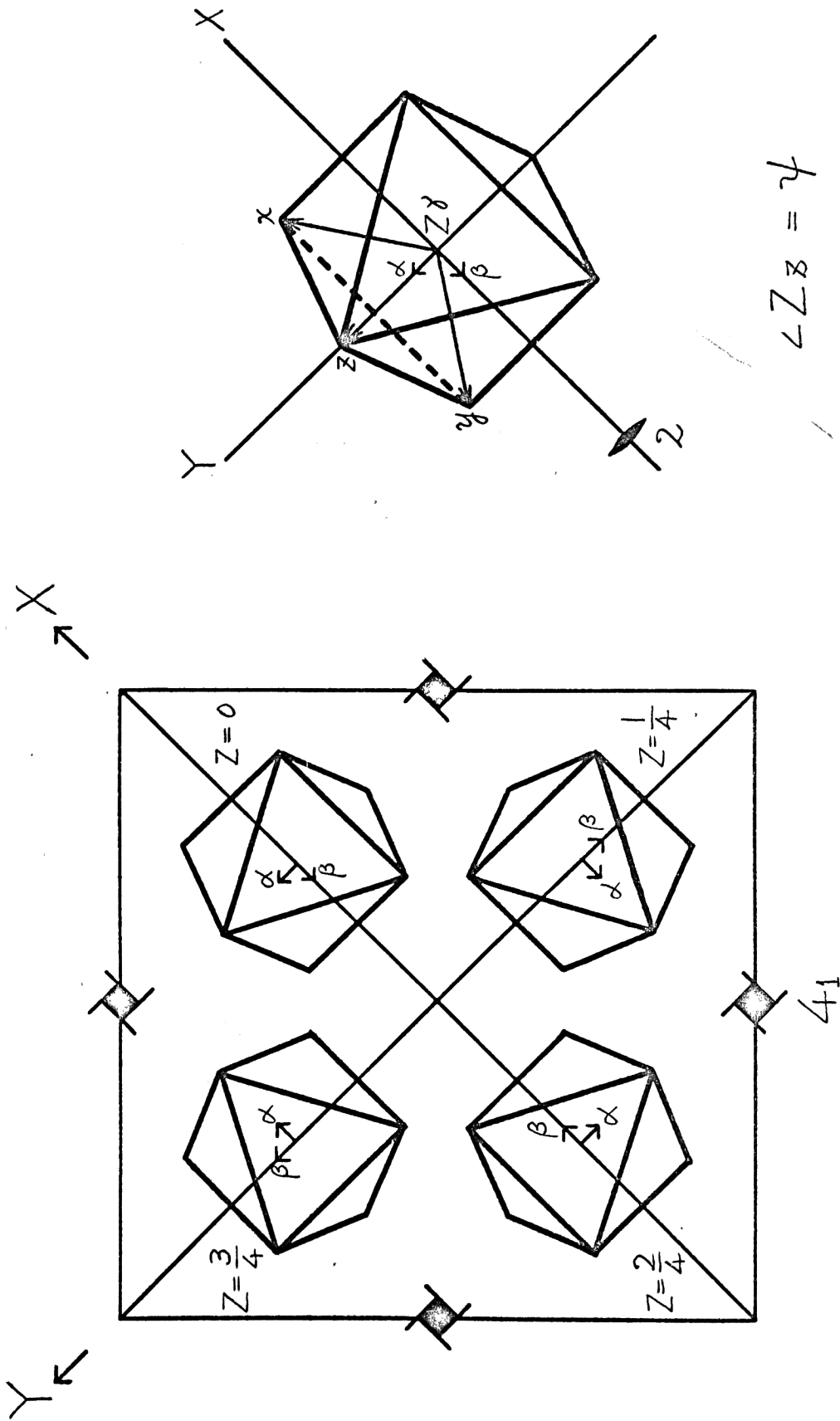


図4  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の座標軸。結晶光軸をZ軸にとる。二回回転軸はX軸あるいはY軸に平行である。 $(\alpha\beta\gamma)$ ,  $(\alpha\gamma Z)$  はいずれも金属イオンに固定した座標系である。



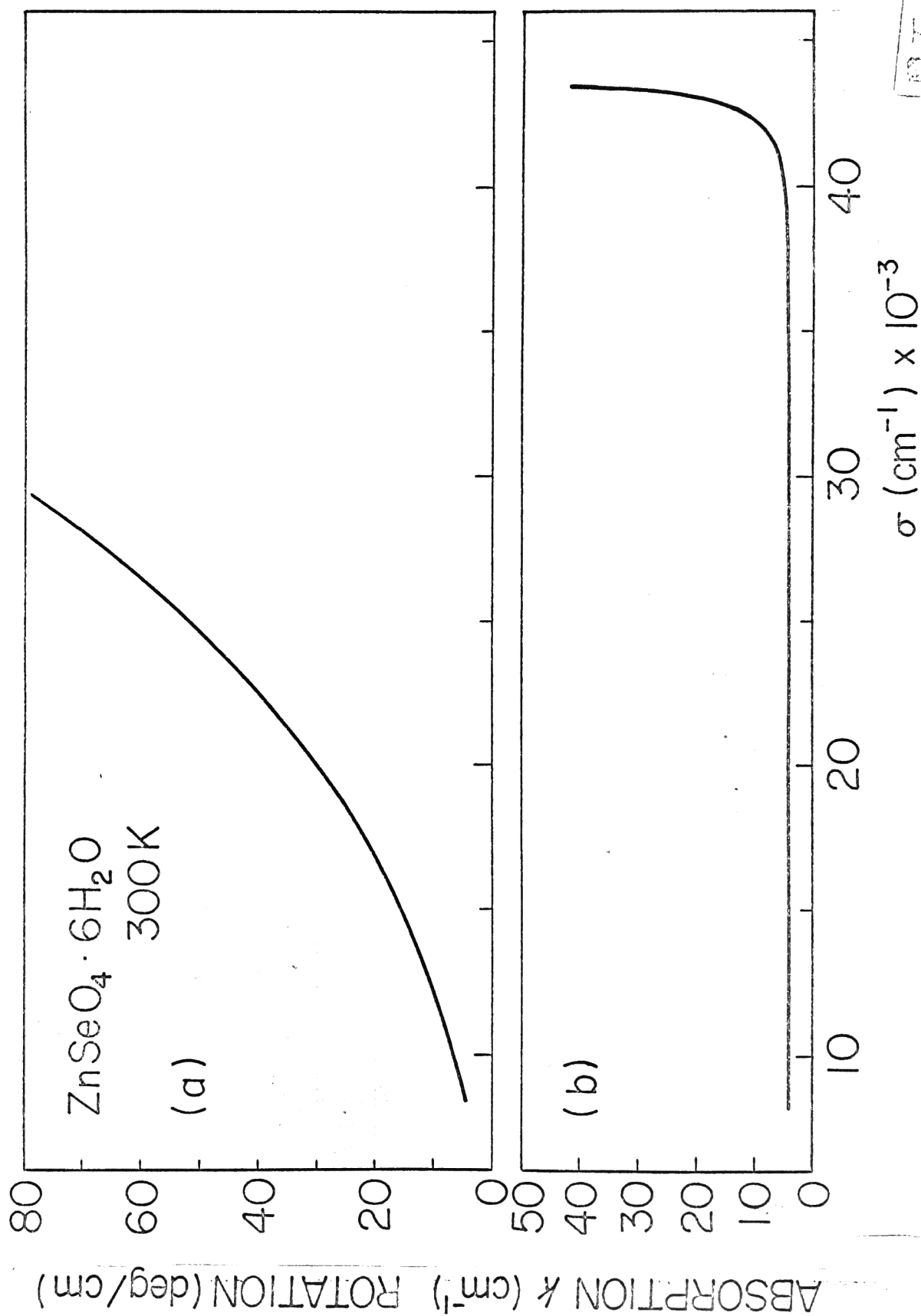


図5  $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の (a) ORD スペクトル (b) 吸収スペクトル

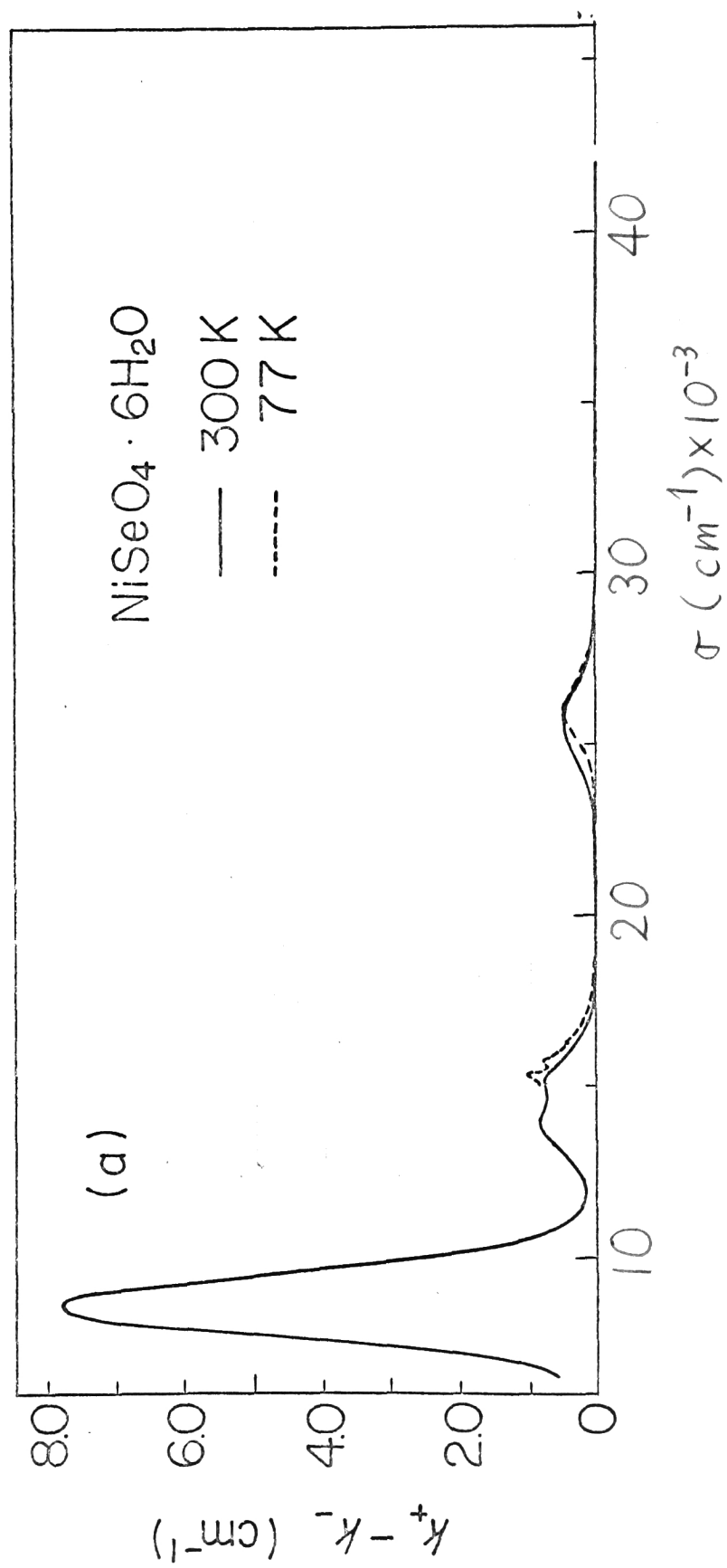


図6(a)  $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の CD スペクトル

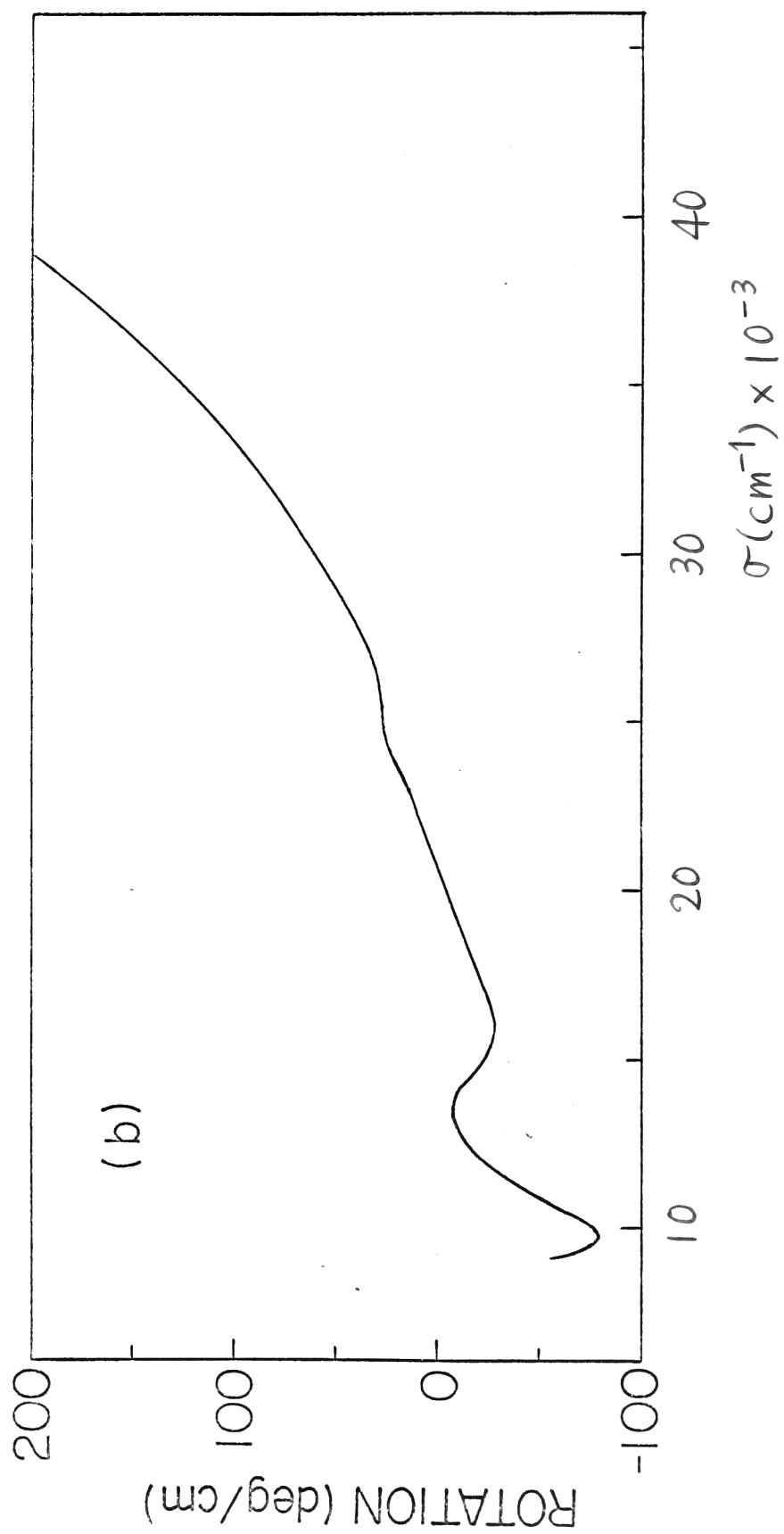


図 6(b)  $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の ORD スペクトル

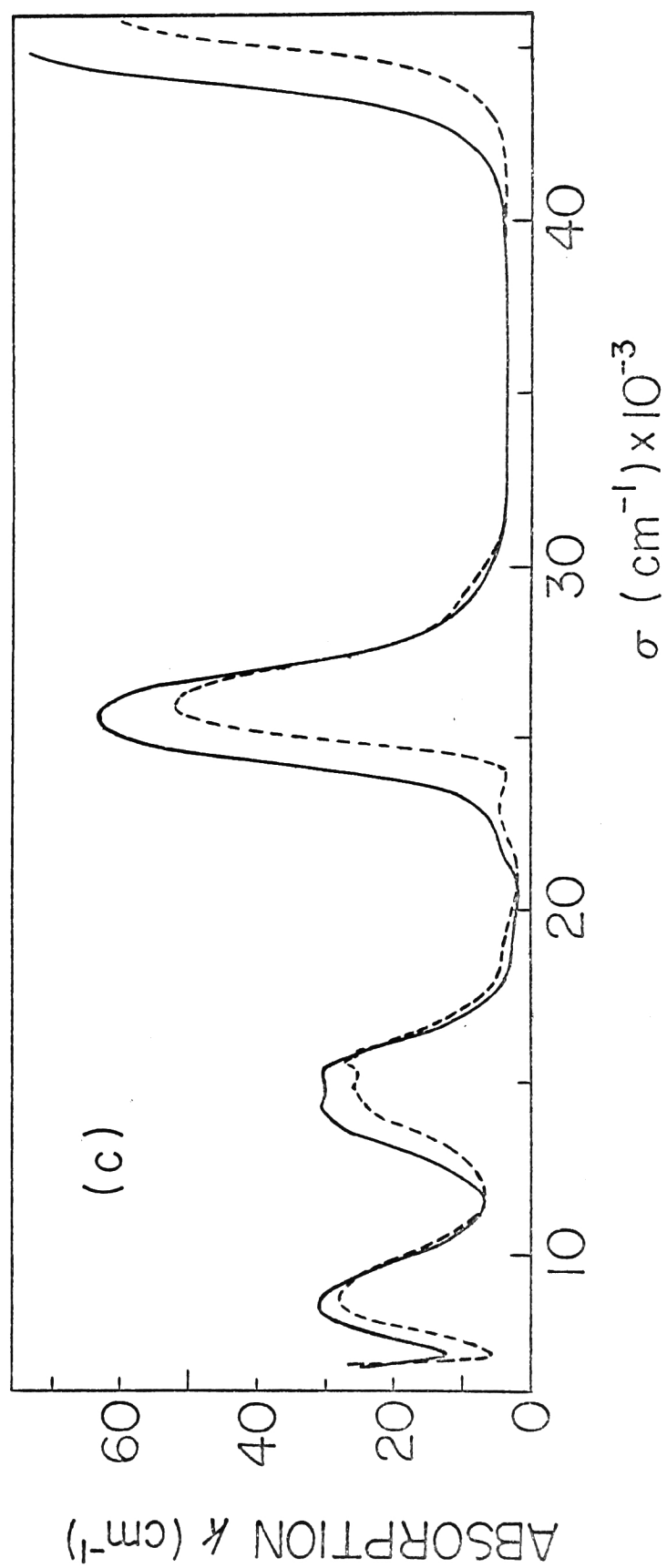


図6(c)  $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の 吸収スペクトル

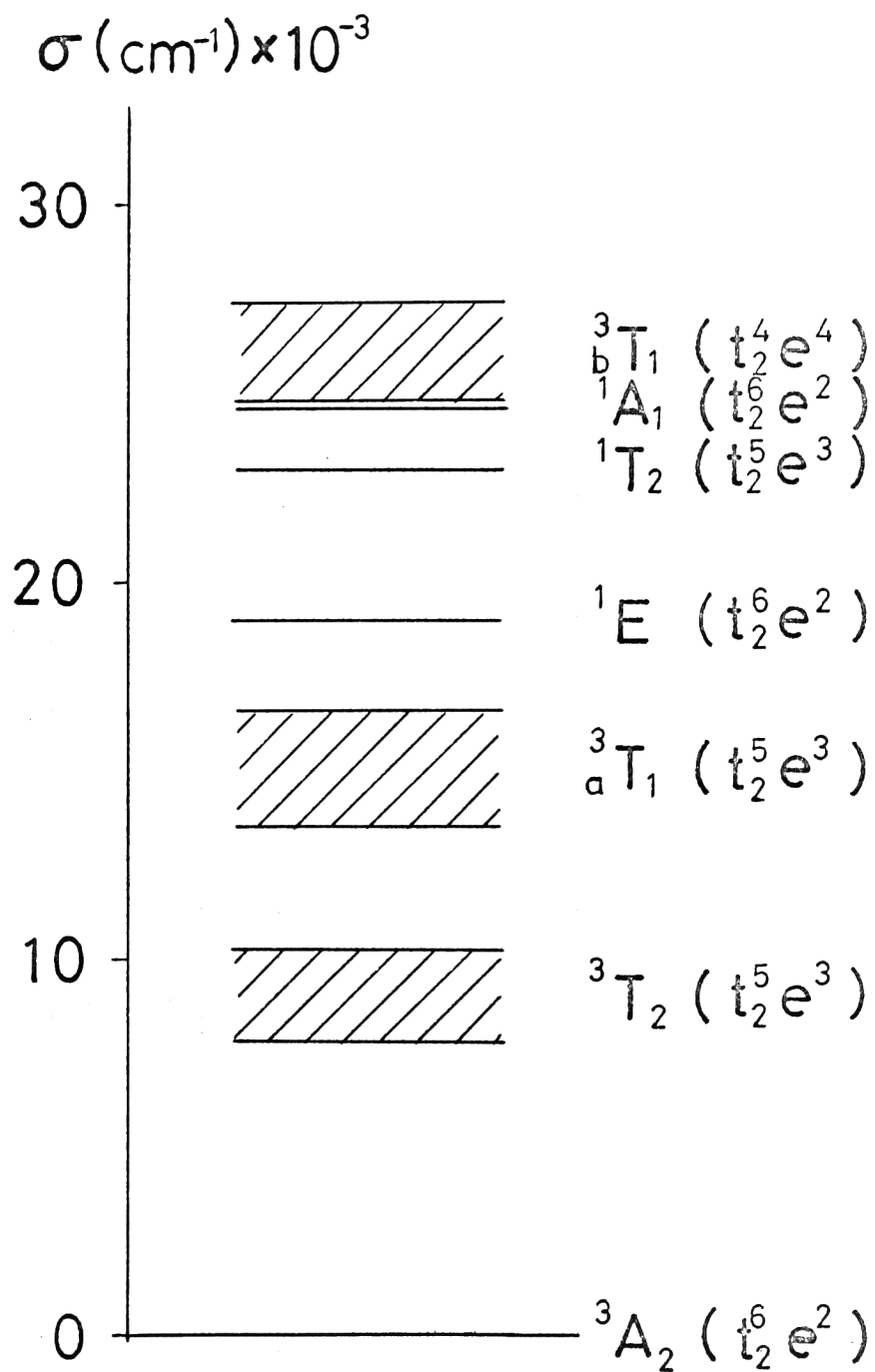


図7  $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$  の立方対称場に於けるエネルギー準位図。

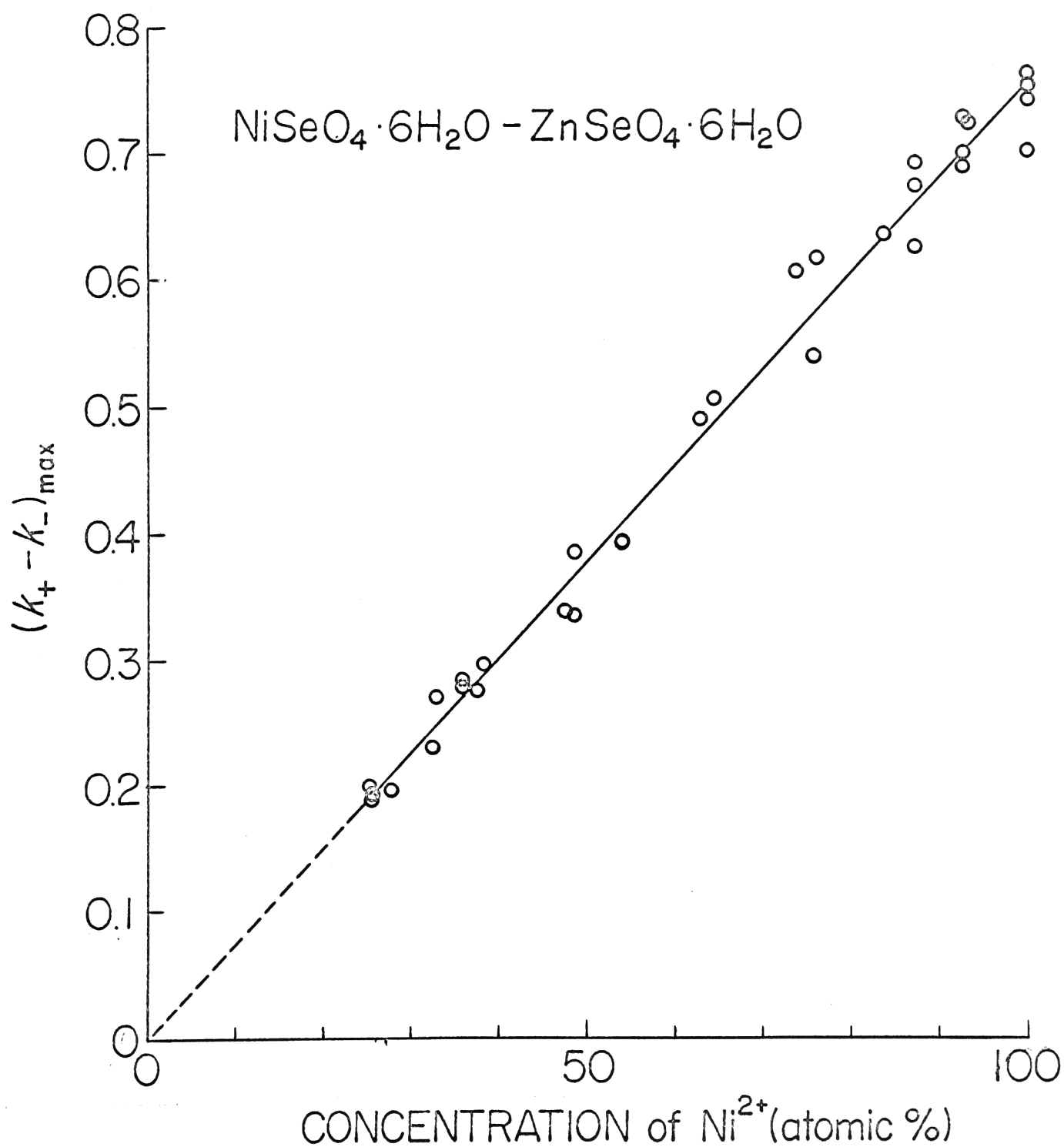


図8 NiSeO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O - ZnSeO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 混晶のCDの濃度依存性。  
○は各濃度に於る <sup>3</sup>A<sub>2</sub> → <sup>3</sup>T<sub>1</sub> 遷移に対するCDの最大値を示す。

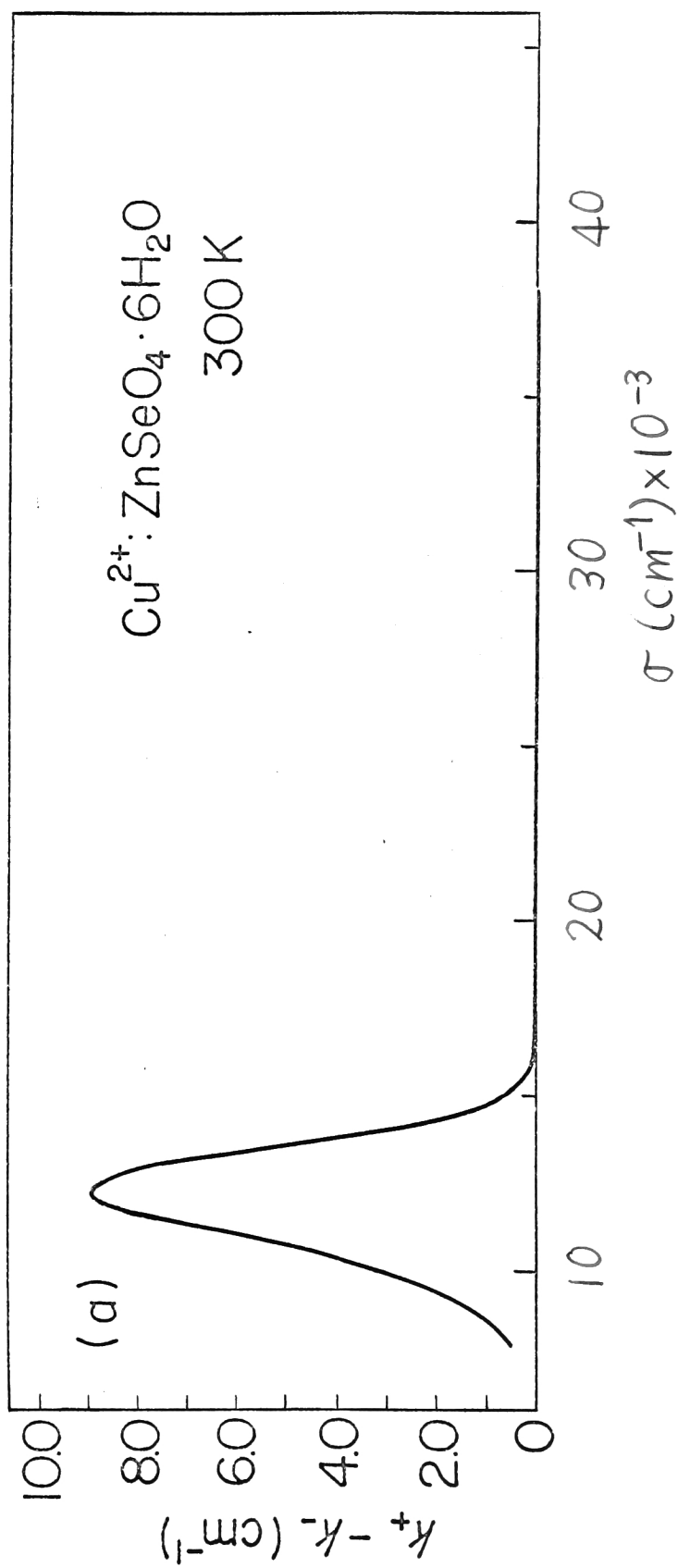


図9(a)  $\text{Cu}^{2+}:\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の CD スペクトル。

縦軸は  $\text{Cu}^{2+}$  イオン 100 atomic % 当りの量である。



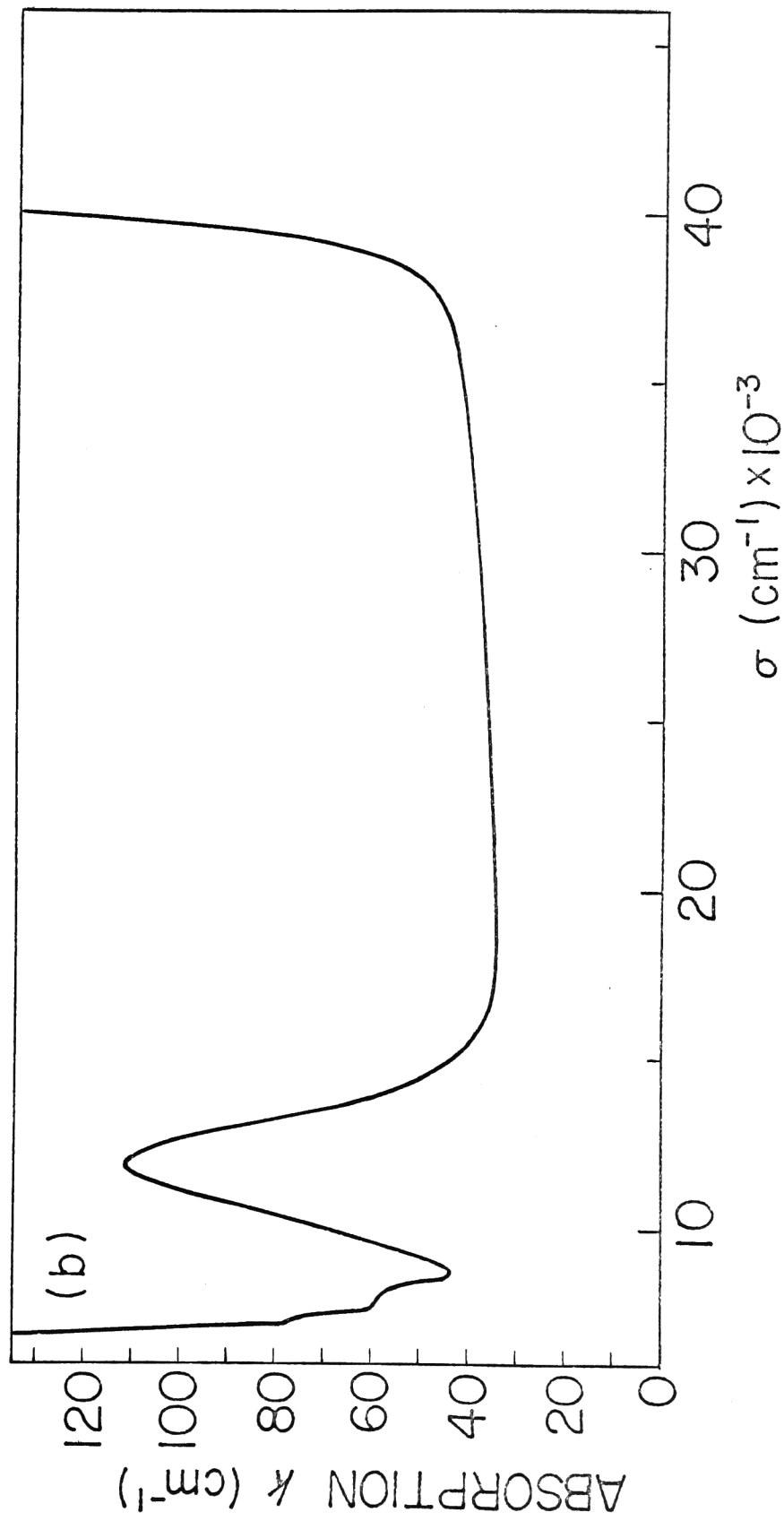


図9(b)  $\text{Cu}^{2+}:\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の吸収スペクトル。  
縦軸は  $\text{Cu}^{2+}$  が 100 atomic% 当りの量である。

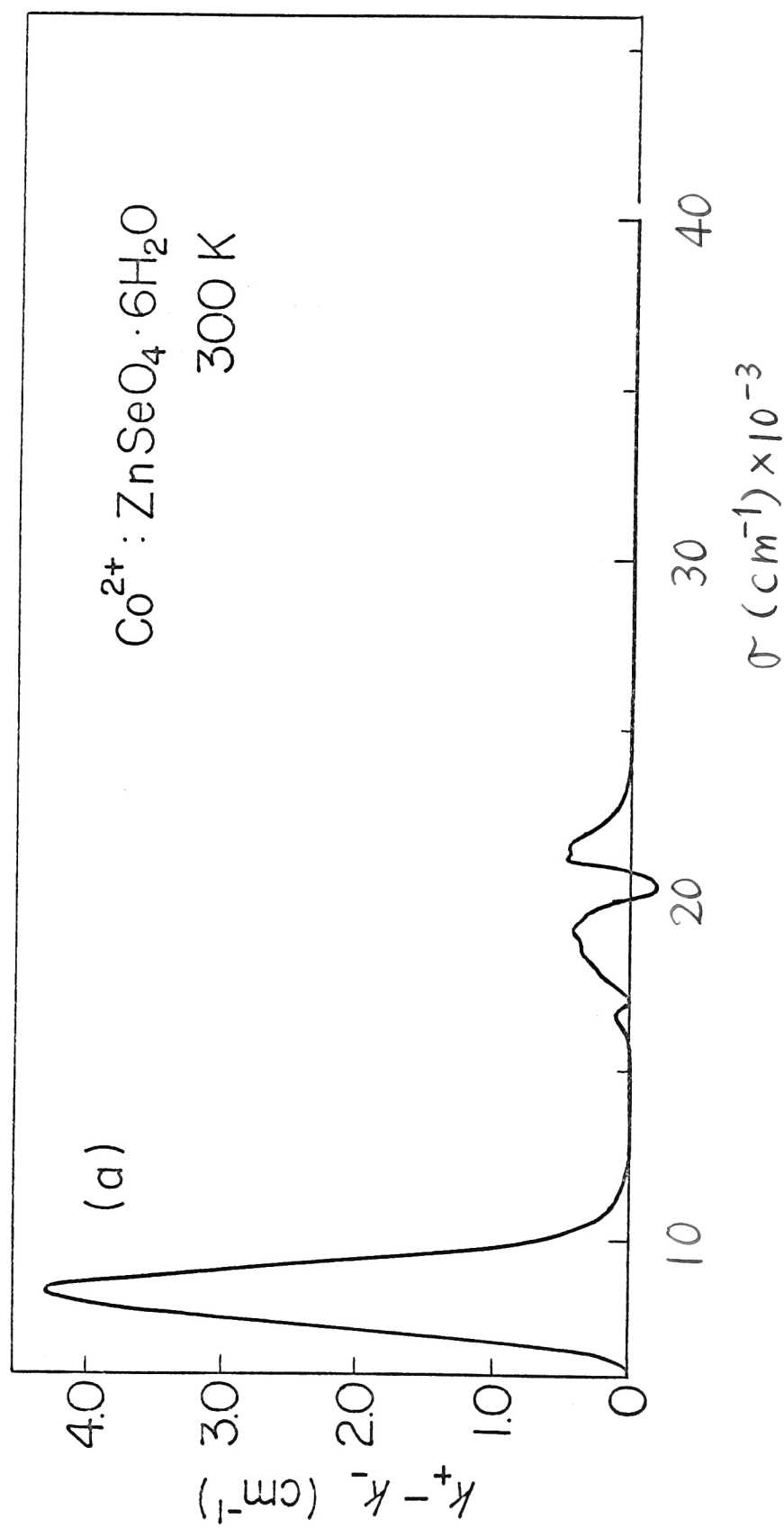


図10(a)  $\text{Co}^{2+} : \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の CD スペクトル。  
縦軸は  $\text{Co}^{2+}$  イオン 100 atomic% 当りの量である。

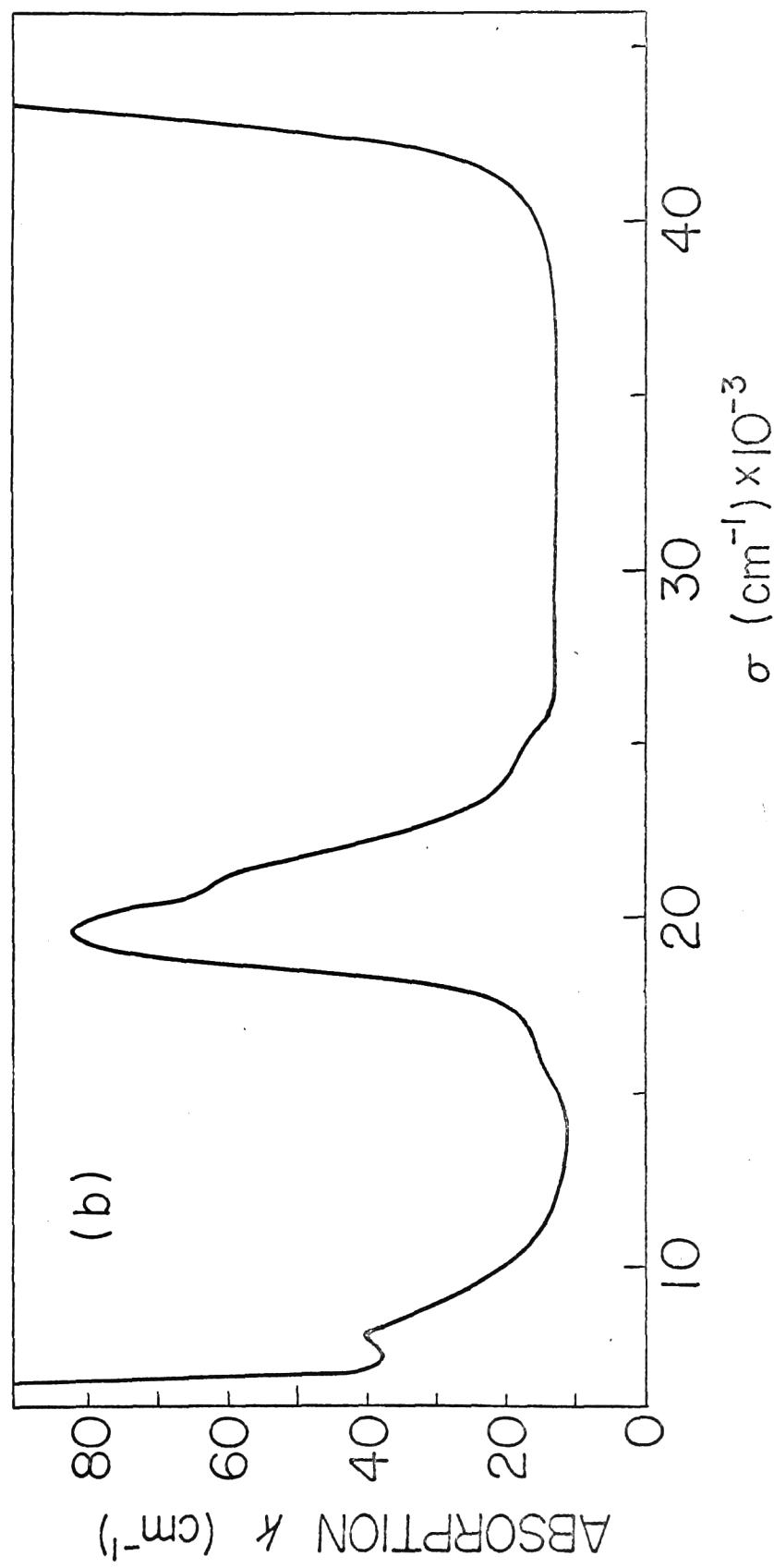
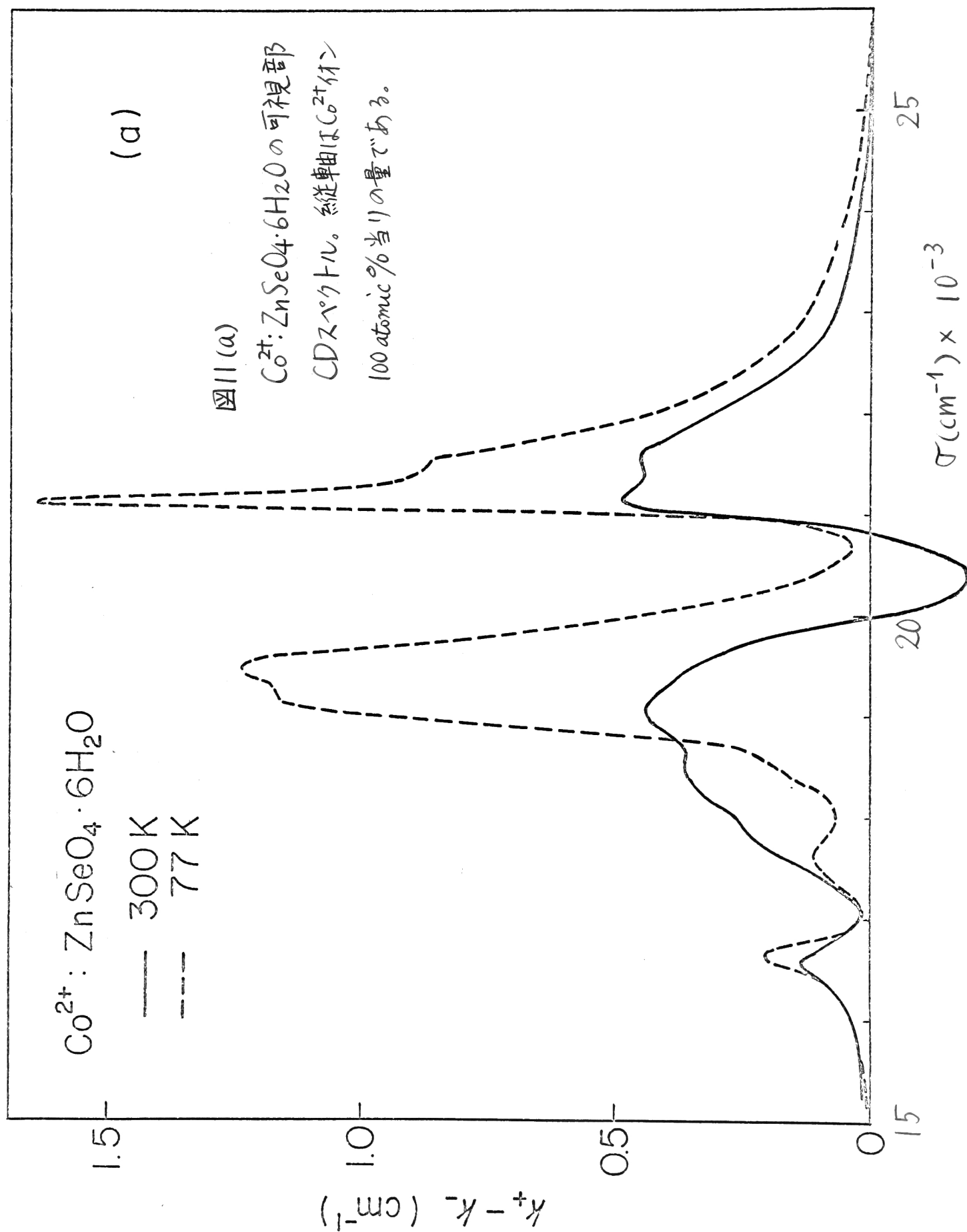


図10(b)  $\text{Co}^{2+}$ :  $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の吸収スペクトル。  
 縦軸は  $\text{Co}^{2+}$  イオン 100 atomic% 当りの量である。

(///)



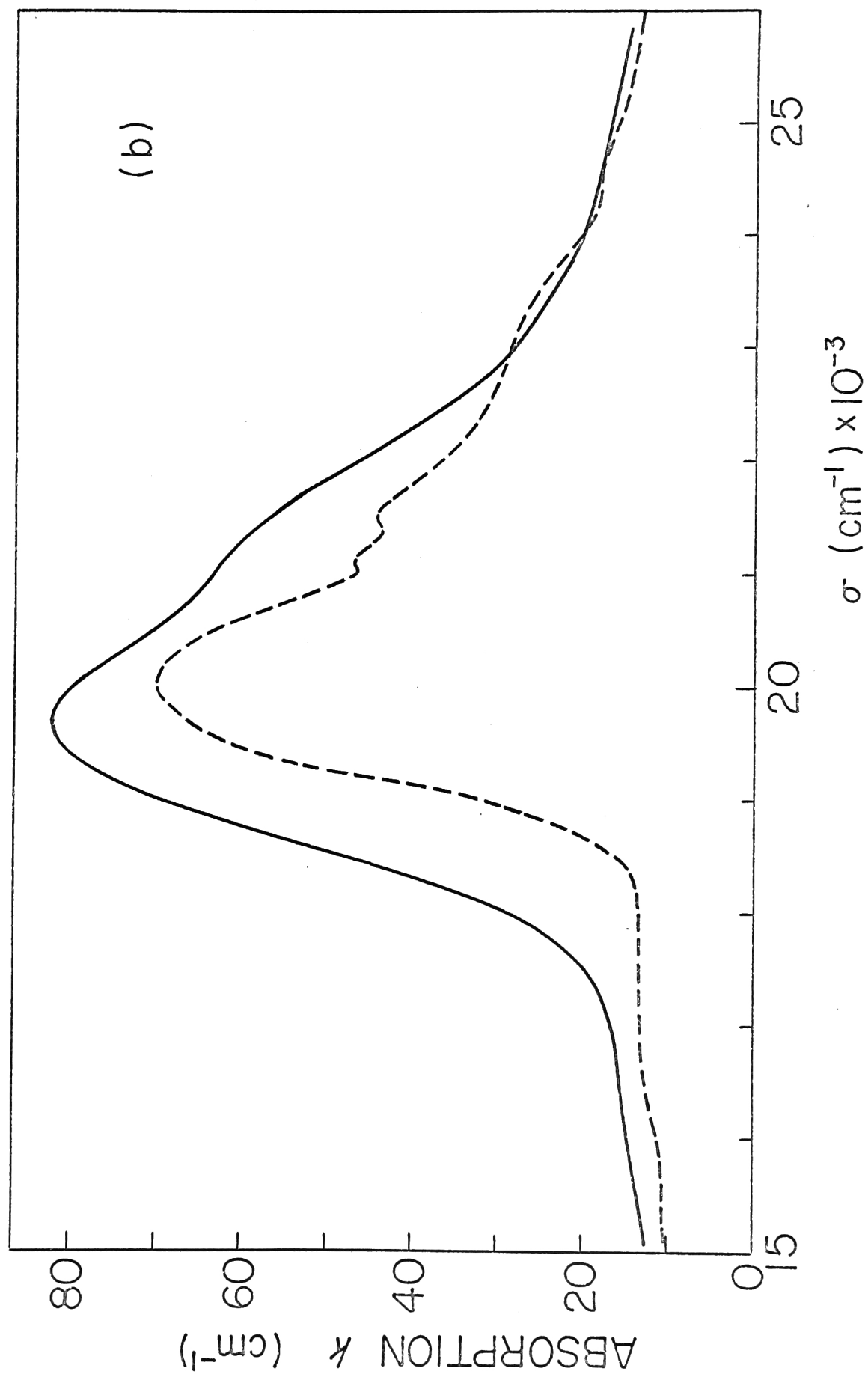


図11(b)  $\text{Co}^{2+} : \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の可視部吸収スペクトル。  
縦軸は  $\text{Co}^{2+}$  イオン 100 atomic % 当りの量である。

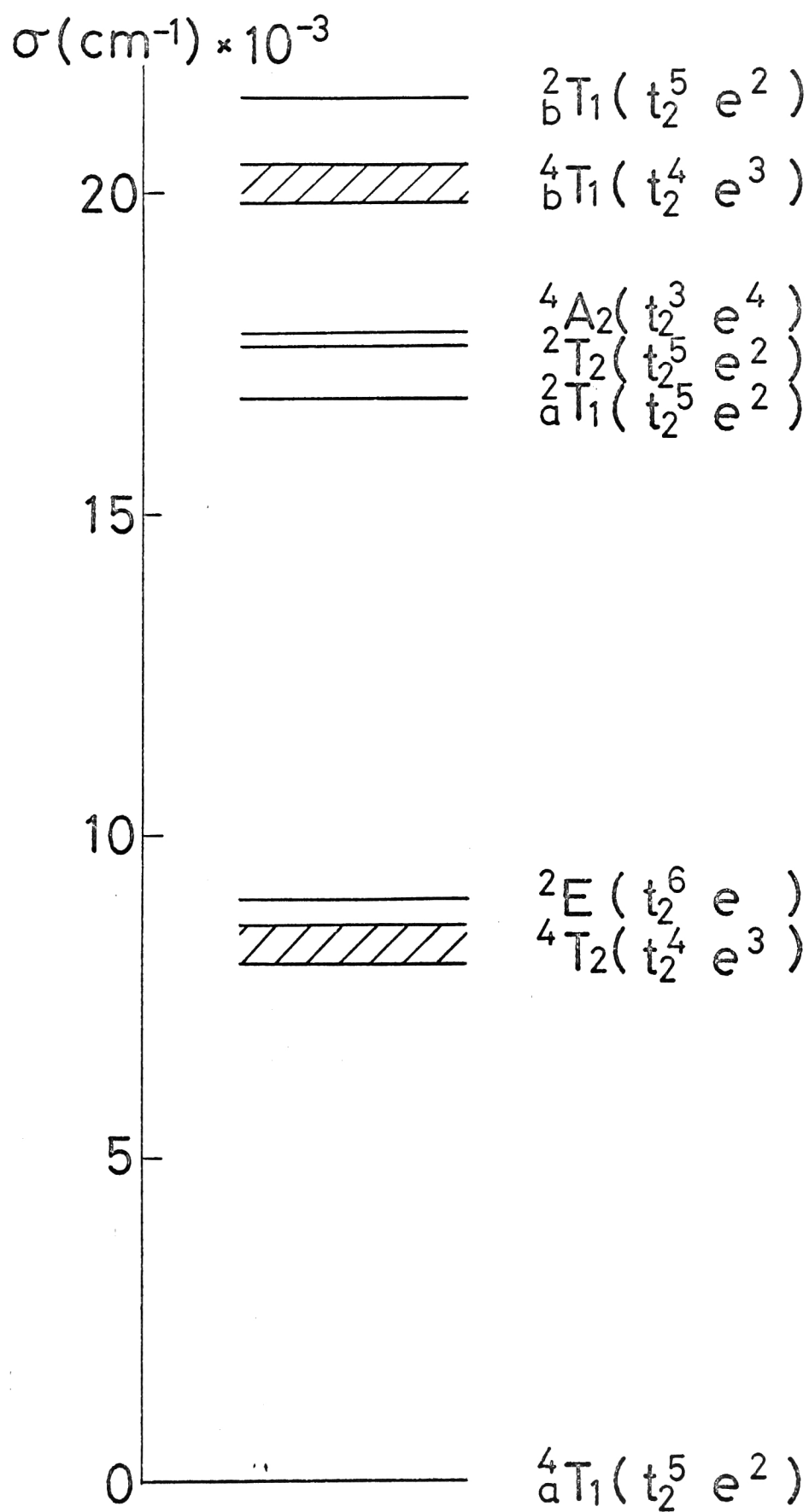


図12  $\text{Co}^{2+}(3d^7)$  の立方対称場におけるエネルギー準位図。

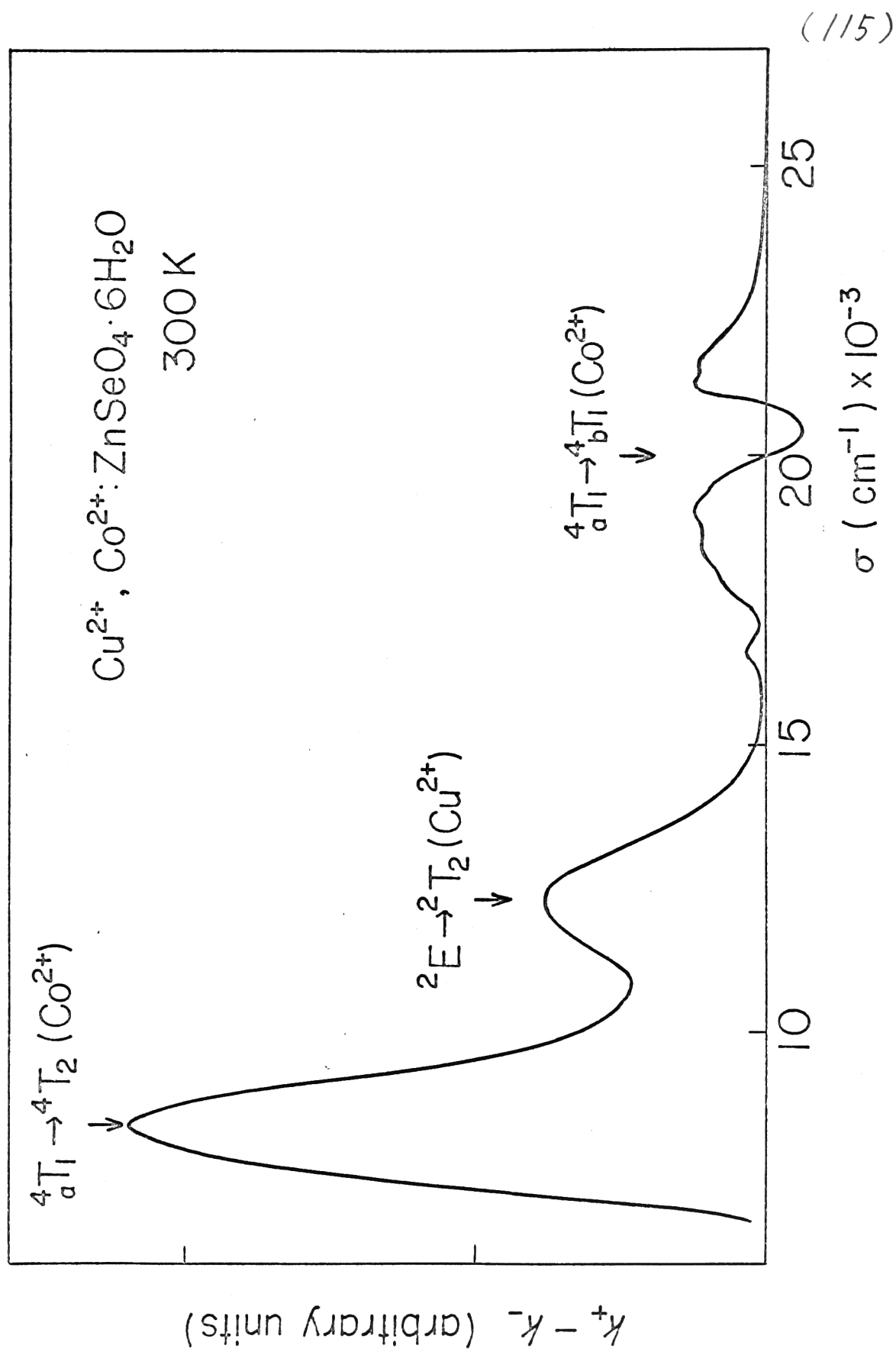


図13  $\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+} : \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の CD スペクトル



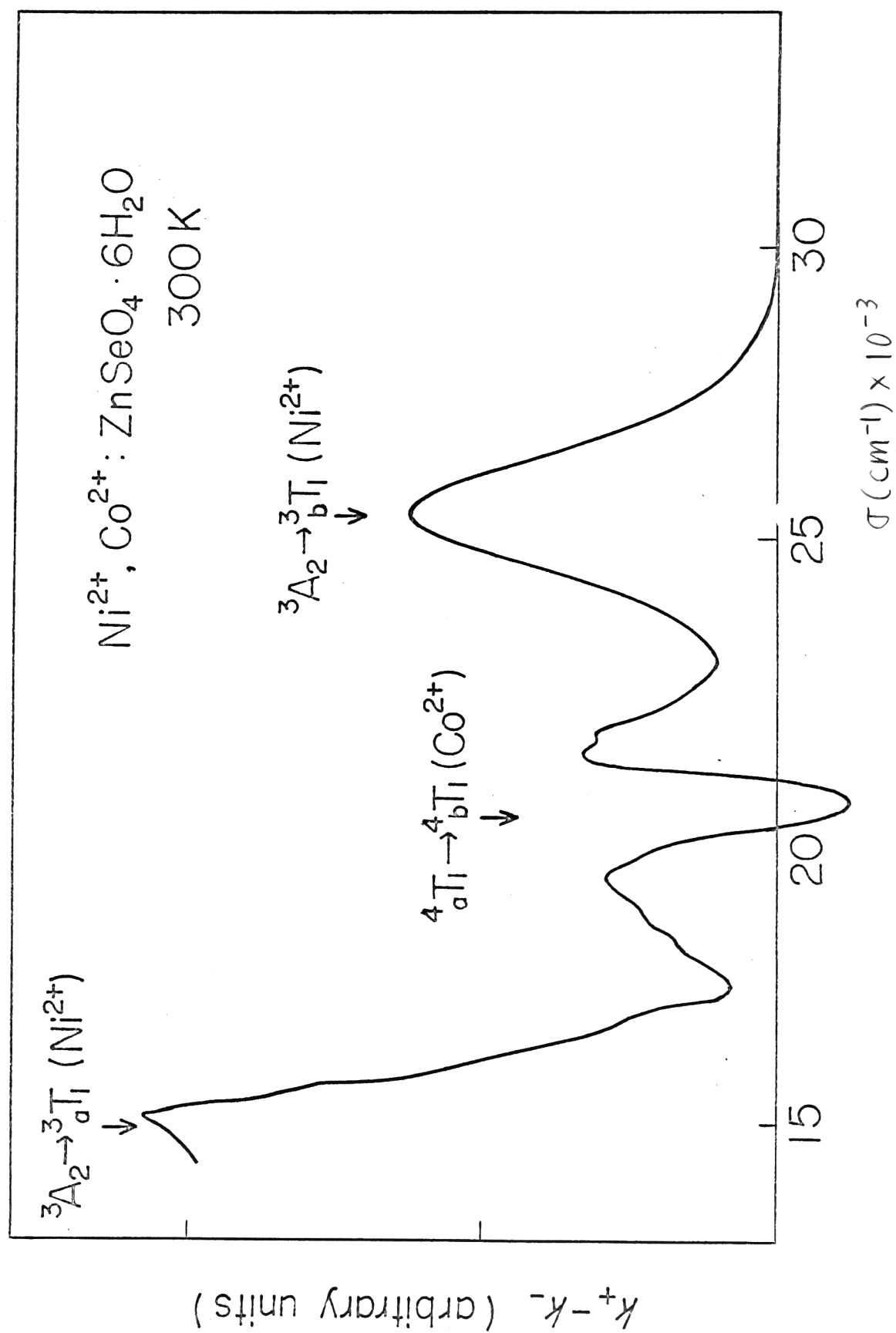
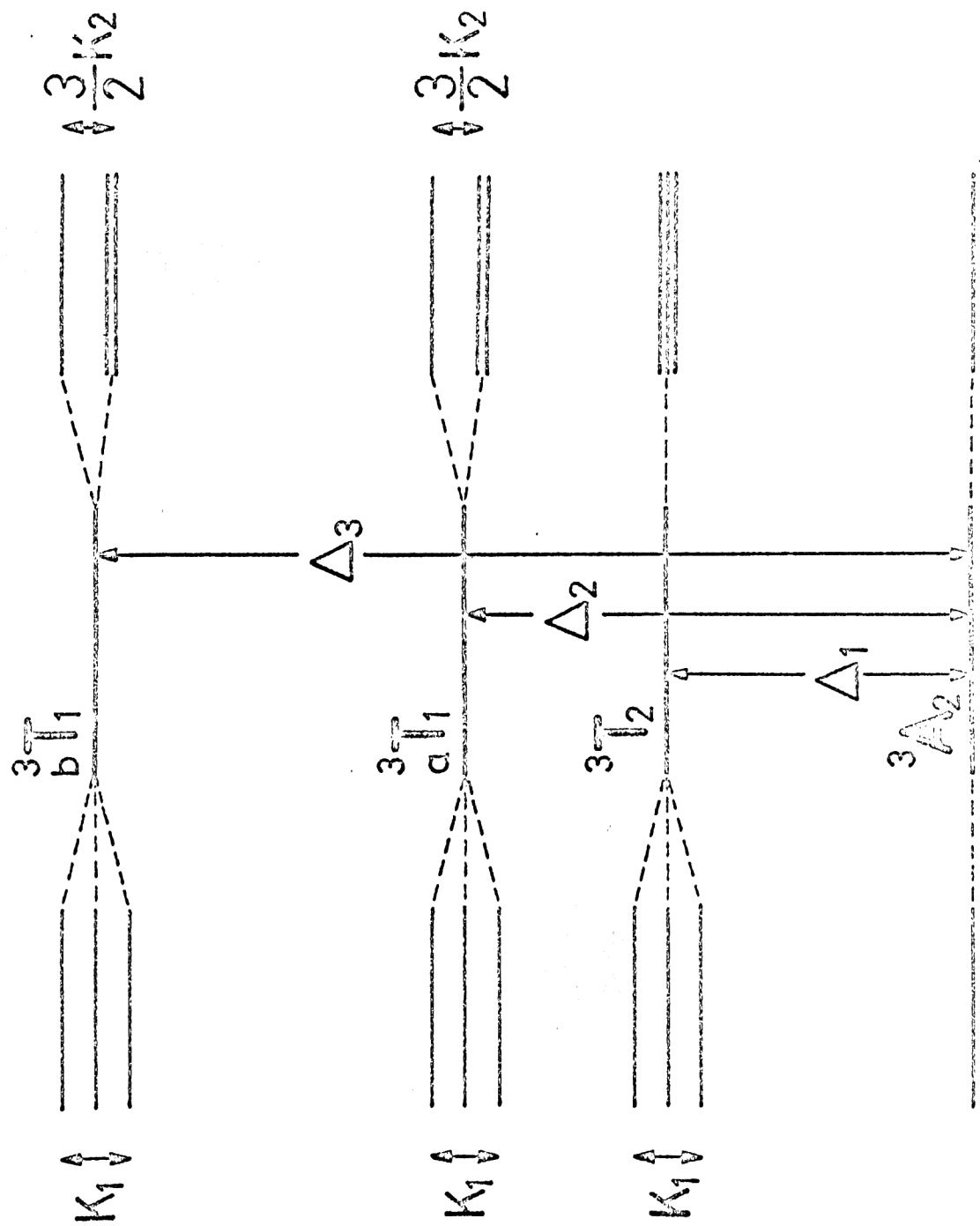


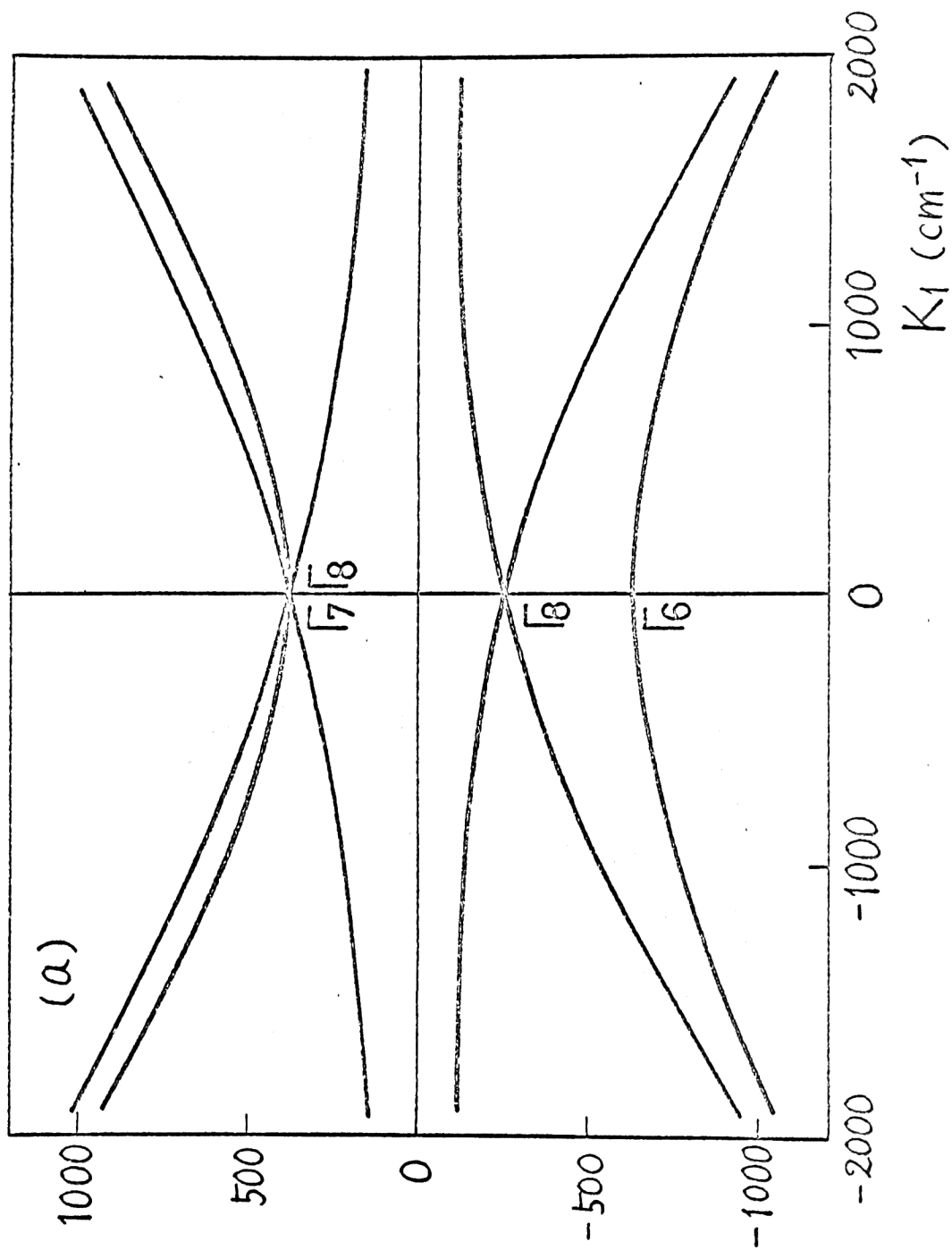
図14  $\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+} : \text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の CD スペクトル



(117)

$V_g(T_{2g})$        $O_h$        $V_g(E_u)$

図15  $Ni^{2+}(3d^8)$  の立方対称場での斜対称場  $V_g(T_{2g})$ , 正対称場  $V_g(E_u)$  による分裂。



(118)

図16 (a)  $\text{Co}^{2+}$  (3d<sup>7</sup>) の立方対称場中での基底状態  $4T_1$  のスピン軌道相互作用 (入(入<sub>0</sub>) = 253.6 cm<sup>-1</sup>) と斜方対称場 ( $K_1$ ) による分裂。

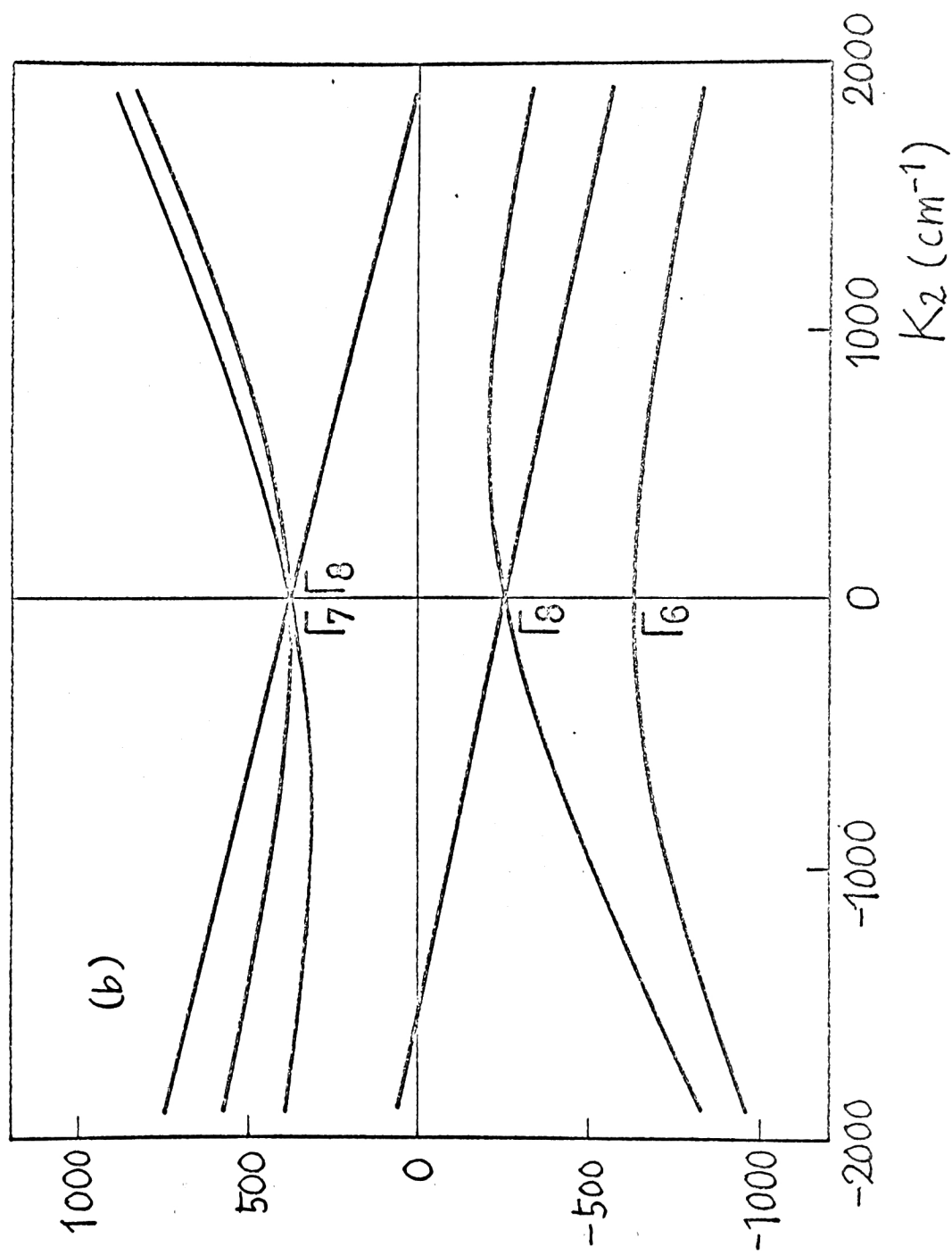


図16 (b)  $\text{Co}^{2+} (3d^7)$  の立方対称場中での基底状態  $4T_1$  のスピン軌道相互作用 ( $\lambda(4T_1) = 253.6 \text{ cm}^{-1}$ ) と正方対称場 ( $K_2$ ) による分裂。

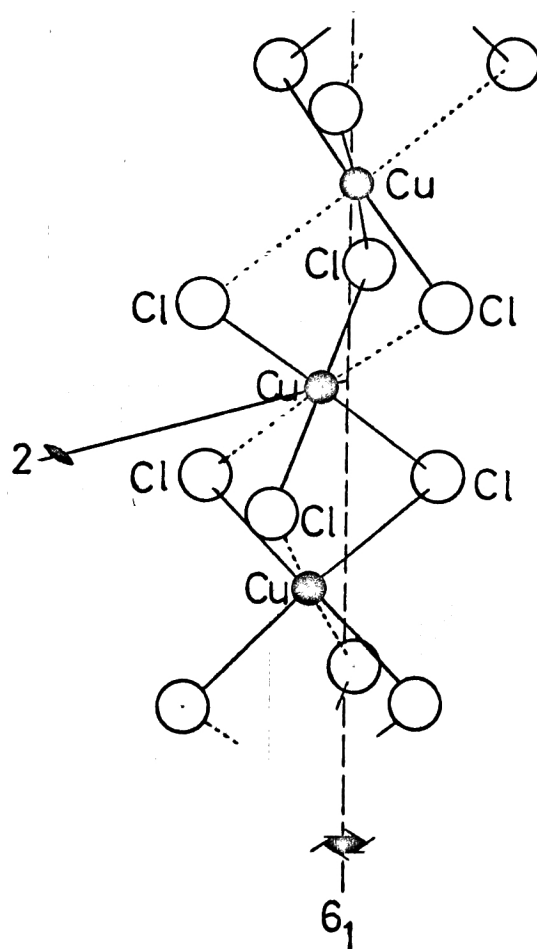


図17  $\text{CsCuCl}_3$  の結晶構造。銅イオンのまわりの塩素イオンの作る八面体の面を共有する形でZ軸方向に沿って一次元のらせん金鎖を作っている。

(121)

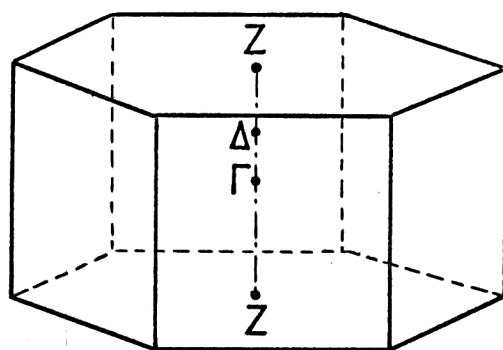


図18 CsCuCl<sub>3</sub> 結晶の Brillouin zone

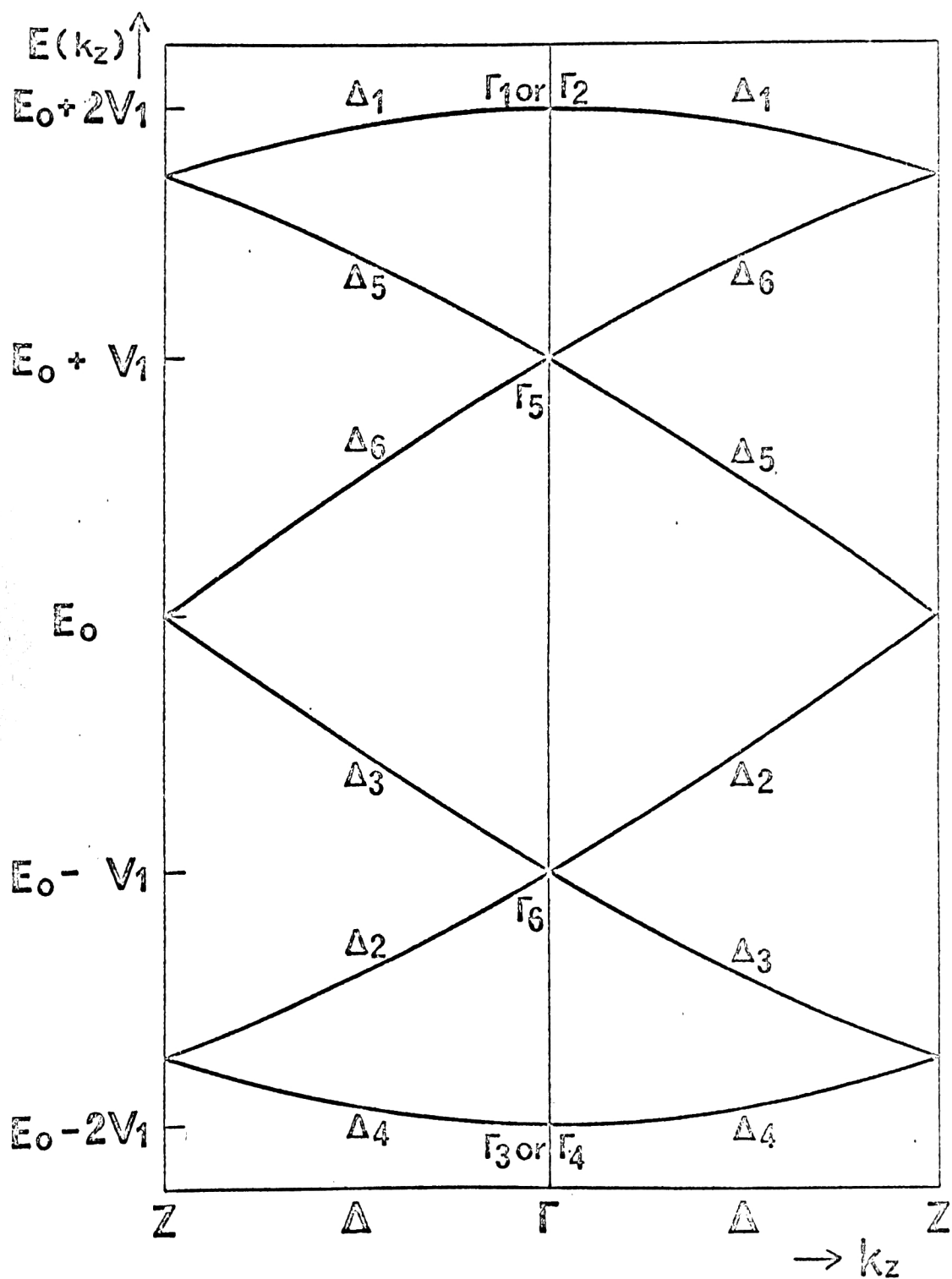
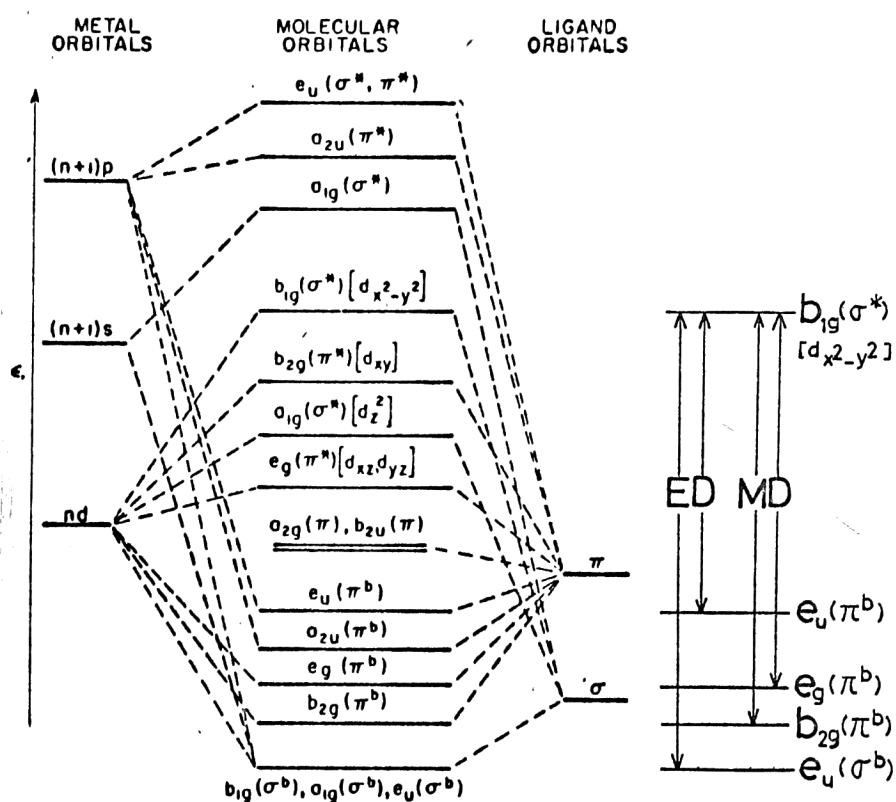


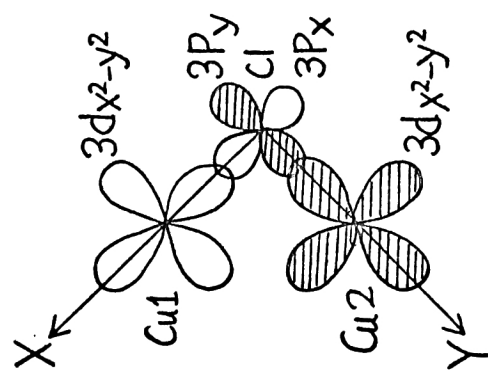
図19  $\text{CsCuCl}_3$  の  $\Delta$  軸に沿った励起子分散。  
一次元金属内で隣り合う銅イオン同志のみが  
相互作用しあうと仮定した。



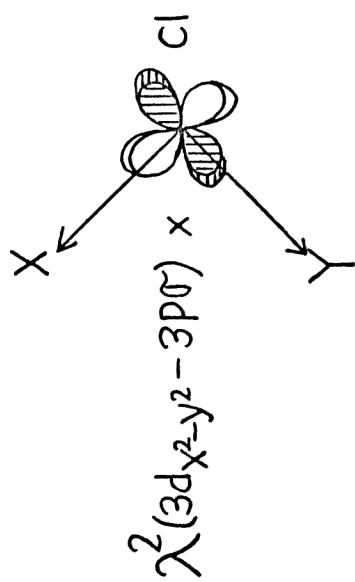


Molecular orbital energy level scheme for square planar metal complexes in which there is no intra-ligand  $\pi$ -orbital system (case 1).

図 20 Square planer 型金属錯体の分子軌道  
及び ED, MD 遷移に対する選択則。



(a)



(b)

図21 励起移動エネルギー-  $V_1$  に対する積分経路